

Chemische und morphologische Charakterisierung von partikelförmigen Luftfremdstoffen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

URS BALTENSPERGER
aus Bülach ZH und Brütten ZH

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H.R. Oswald und Dr. R. Eggli

Zentralstelle der Studentenschaft
Zürich ~~1985~~ 1986

Chemische und morphologische Charakterisierung von partikelförmigen Luftfremdstoffen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

URS BALTENSPPERGER
aus Bülach ZH und Brütten ZH

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H.R. Oswald und Dr. R. Eggli

Zentralstelle der Studentenschaft
Zürich 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507228_0011

Meiner Frau und meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald möchte ich für die grosszügige Ueberlassung dieses etwas aussergewöhnlichen Themas sowie für das mir und meiner Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen herzlich danken.

Herrn Dr. R. Eggli vom Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, der diese Arbeit initiiert und sie durch persönliches Engagement auch dauernd unterstützt hat, möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Weiterer Dank gebührt Dr. R. Gehrig (EMPA Dübendorf) für seine tatkräftige Hilfe bei Probennahmeproblemen sowie zahlreiche nützliche Hinweise,

Dr. E. Schultz (Deutscher Wetterdienst, Freiburg i.Br., BRD) für seine freundliche Hilfe beim Folienverfahren,

Dr. R. Schlögl (Institut für Physik der Universität Basel) für die Durchführung der ESCA-Untersuchungen, sowie

Dr. R.G. Draftz und Jean L. Graf (Illinois Institute of Technology Research Institute, Chicago Ill. USA) für die unzähligen hilfreichen Ratschläge zur Analytik von Schwebstaubproben.

Innerhalb des Instituts möchte ich vor allem folgenden Personen danken:

Herrn Dr. J. Hertz für die erspriessliche Zusammenarbeit in zahlreichen analytischen Bereichen und die vielen fruchtbaren Diskussionen,

Herrn Dr. A. Reller für die Durchführung der transmissionselektronen-mikroskopischen Untersuchungen,

Herrn P. Hug für die Hilfe bei thermoanalytischen Problemen,

Herrn A. Portmann für die Geduld bei der Einweihung in die Geheimnisse der Rasterelektronenmikroskopie und die Probenpräparation, sowie

Frau A. Scherrer für die Ausführung der photographischen Arbeiten, jedoch auch allen andern, die ebenso zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Schweizerischen Nationalfonds wird die Förderung wichtiger Teile der vorliegenden Arbeit im Rahmen des NFP-14, Lufthaushalt und Luftverschmutzung in der Schweiz, unter Gesuchsnummer 4.672-0.83.14, verdankt.

Schliesslich sei den Instituten und Firmen (Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, EMPA Dübendorf, Institut für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren der ETH Zürich, Koch Zürich, Wild+Leitz Zürich), sowie all den weiteren Personen, die diese Arbeit irgendwie unterstützt haben, ebenfalls ein herzlicher Dank ausgesprochen.

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL	1
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2. ATMOSPHAERISCHE AEROSOLQUELLEN	4
2.1. Einteilung	4
2.2. Emissionsabschätzungen	6
3. REZEPTORORIENTIERTE METHODEN UND STAUBANALYTIK	11
3.1. Aerosolhauptkomponenten auf der Immissionsseite	12
3.1.1. Sekundärprodukte	12
3.1.2. Partikelförmiger Kohlenstoff	13
3.1.3. Mineralische Komponenten	16
3.2. Rezeptormodelle	16
3.2.1. Methode der chemischen Elementbilanz (CEB)	17
3.2.2. Multivariate statistische Methoden	18
3.2.2.1. Faktorenanalyse	18
3.2.2.2. Targettransformation-Faktorenanalyse	19
3.2.3. Anreicherungsfaktoren	20
3.2.4. Morphologisches Rezeptormodell	20
3.2.5. Das Modell von Draftz	21
3.3. Methodenvergleich	22
EXPERIMENTELLER TEIL	27
4. METHODIK	27
4.1. Probenahme	27
4.1.1. Immissionsproben	28
4.1.1.1. Schwebstaub	28
4.1.1.2. Staubbiederschlag	30
4.1.2. Emissionsproben	33
4.2. Analytische Verfahren zur Merkmalserhebung	37
4.2.1. Probenaufteilung	38

4.2.2. Lichtmikroskopie	40
4.2.3. Bildanalyse	49
4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie	50
4.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie	51
4.2.6. Ionenchromatographie	52
4.2.7. Plasmaveraschung	61
4.2.8. Thermoanalyse	65
4.2.9. Photoelektronenspektroskopie	66
4.2.10. Röntgendiffraktion	66
4.2.11. Inversvoltammetrie	68
4.2.12. Gaschromatographie	71
5. RESULTATE DER EMISSIONSSTAUBANALYSE	72
5.1. Vergleich verschiedener Quellentypen	72
5.2. Spezielle Untersuchungen	101
5.3. Schlussfolgerungen	104
6. RESULTATE DER IMMISSIONSSTAUBANALYSE	106
6.1. Untersuchungen an Schwebstaub	106
6.1.1. Wasserlösliche Ionen	106
6.1.2. Mineralische Komponenten	113
6.1.3. Partikelförmiger Kohlenstoff	114
6.1.4. Uebersicht	121
6.1.5. Weitere Untersuchungen	124
6.2. Untersuchungen an Staubbiederschlag	125
6.2.1. Schnee- und Regenproben	127
6.2.2. Ein praktisches Anwendungsbeispiel	128
7. FAZIT: WAS LEISTET DIE REZEPTORORIENTIERTE METHODIK? . . .	130
8. ZUSAMMENFASSUNG	133
9. LITERATURVERZEICHNIS	136

THEORETISCHER TEIL

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Luftverschmutzung ist ein altes Problem der Menschheit. Bereits aus dem alten Rom beispielsweise sind Klagen über Luftverunreinigungen bekannt [1]¹⁾. Mit der zunehmenden Urbanisierung und Industrialisierung verschärfte sich das Problem zusehends [4].

Trotz der langen Geschichte der Luftverschmutzung und trotz der Anwendung von Kontrollmassnahmen seit mehr als einem Jahrhundert wurden erst in den letzten 20 Jahren sensitive und spezifische Methoden zur analytischen Bestimmung von Luftverunreinigungen entwickelt [5]. Die Wissenschaft der Analyse von Luftfremdstoffen ist damit noch sehr jung. Während der letzten Jahre hat sich mit dem Erlass von modernen Luftreinhaltegesetzen ein vermehrter Bedarf nach analytisch-chemischen Methoden ergeben.

Die Kontrolle der Luftverschmutzung hat auch in der Schweiz derart an Bedeutung gewonnen, dass im Rahmen des neuen Umweltschutzgesetzes [6] der Luftreinhalteverordnung erste Priorität eingeräumt wurde [7]. Allerdings sind heute nicht mehr nur die "rauchenden Küchen" [2] aus der Zeit Senecas für die Luftverschmutzung verantwortlich. Die wichtigsten Quellen der heutigen Luftverschmutzung sind Motorfahrzeuge, Raumheizungen (Öl, Kohle und Holz), industrielle Feuerungen (Schweröl, Kohle und Kehrlichtverbrennungsanlagen) sowie industrielle und gewerbliche Prozesse

¹⁾ Diese Klage Senecas [2] lautet in der Uebersetzung: Sobald ich die Schwere der Stadt und den Geruch der rauchenden Küchen hinter mir hatte, welche im Betrieb pestilenzianischen Gestank und Dreck ausstossen, fühlte ich, wie mein Befinden sich besserte [3].

verschiedenster Art. Dabei haben Belastungsarten, die nicht mehr subjektiv erkennbar sind, sondern sich nur durch Messung erfassen lassen, einen sehr grossen Anteil. Da diese Messungen aus ökonomischen Gründen nicht umfassend durchführbar sind, wurde vielfach versucht, mit einzelnen Leitstoffen die gesamte Luftverschmutzung zu charakterisieren. Zu den wichtigsten Leitstoffen gehören CO, NO₂, SO₂, O₃ sowie die Aerosole in ihrer summarischen Form als "Staub".

Unter den zahlreichen luftverunreinigenden Stoffen spielen Aerosole aus verschiedenen Gründen eine besonders wichtige Rolle. Erstens können sie als Träger von Schwermetallen, polyzyklischen Kohlenwasserstoffen oder anderen schädlichen Komponenten eine direkte Gefährdung der Gesundheit darstellen. Zweitens ist bekannt, dass die gesundheitsschädigende Wirkung von anderen Luftschadstoffen durch die Anwesenheit von Aerosolen verstärkt werden kann. Ein Beispiel dafür ist die Wechselwirkung von SO₂ mit Partikeln [8]. Drittens wurde in zahlreichen Experimenten nachgewiesen, dass die SO₂-Konversion durch schwermetall- (z.B. Fe, Mn, Cu, Co) [9,10] oder kohlenstoffhaltige Teilchen [10-12] katalytisch beeinflusst wird. Viertens sind Aerosole nicht nur für die lokale Herabsetzung atmosphärischer Sichtweiten verantwortlich [13], sondern auf Grund der Adsorption von Strahlung auch für globale Klimaveränderungen [14]. Fünftens können u.a. durch saure und kohlenstoffhaltige Aerosole Schäden an Bauwerken hervorgerufen werden [15].

Für die an Grenzwertkompatibilität orientierte Analytik sind nur Summenparameter und elementare Zusammensetzung relevant. Die Praxis braucht aber mehr als Methoden, welche Grenzwertkompatibilität feststellen, insbesondere ist es wichtig zu wissen, welche Quellen in welchem Ausmass zur Belastung an einem Ort oder einem Gebiet beitragen. In diesem Zusammenhang haben Aerosole einen hohen analytischen Stellenwert: Staub besitzt einen viel höheren Informationsgehalt als gasförmige Stoffe. Er ist durch viele zusätzliche Parameter gekennzeichnet, wie etwa Grösse, Form, Symmetrie, Oberfläche, Spaltbarkeit, Transparenz, Farbe, Reflexionsvermögen, Homogenität, charakteristische Assoziationsformen, Brechungsindex, Doppelbrechung, Extinktionswinkel, Pleochroismus, Fluoreszenz, magnetische Suszep-

tibilität, Härte, Schmelzpunkt, Dampfdruck, Dichte, Löslichkeit, sowie Gehalte an Elementen und Verbindungen [16,17]. All dies sind Merkmale, welche sich analytisch ermitteln und auswerten lassen. Ansatzweise wurde vor allem in den USA versucht, das partikelbezogene Informationspotential zu nutzen. Die meisten dieser Versuche beruhen auf der rezeptororientierten Methodik, welche darauf abzielt, mittels spezifischer Aerosoleigenschaften auf der Immissionsseite, also beim Rezeptor, auf die entsprechenden Quellenanteile zu schliessen.

Leider sind diese Ansätze nicht einfach auf Schweizer Verhältnisse zu übertragen: Erstens sind die Emissionsverhältnisse nicht vergleichbar, zweitens muss teilweise mit anderen meteorologischen Ausbreitungsverhältnissen gerechnet werden, und zudem müssen die entsprechenden Prozeduren an die Gegebenheiten der hier etwas anderen Vollzugsbedürfnisse angepasst werden. Weiterhin ist dieses Verfahren auch in den USA noch keineswegs ausgereift, sondern befindet sich auch dort noch im Entwicklungsstadium.

Diese Feststellungen führen zum Ziel dieser Arbeit:

- Es soll in der Stadt Zürich eine Charakterisierung des atmosphärischen Staubes durchgeführt werden. Art der Teilchen sowie ihrer Quellen sollen auf einem möglichst hohen Detaillierungsniveau angegeben werden.
- Im weiteren soll untersucht werden, wie weit sich mit einfachen Mitteln eine möglichst detaillierte Quellenanalyse durchführen lässt. Insbesondere ist zu prüfen, ob sich eine einfache, routinetaugliche Vorschrift finden lässt, welche angibt, wie durch Anwendung von Mikroskopie eine derartige Partikelanalyse realisiert werden kann, bzw. welche Ergänzungen dazu notwendig sind.
- Zu diesem Zweck sollen Emissions- und Immissionsstäube auf charakteristische Merkmale hin untersucht werden, die genügend robust sind, so dass sie trotz der in der Atmosphäre ablaufenden Umwandlungen Zusammenhänge zwischen Emission und Immission zu liefern vermögen.

2. ATMOSPHAERISCHE AEROSOLQUELLEN

2.1. Einteilung

Der Ausstoss von Schadstoffen an der Quelle wird als Emission bezeichnet. Die emittierten Schadstoffe vermischen sich mit der Aussenluft, sie werden verdünnt. Je nach Windströmung werden sie über kleinere oder grössere Distanzen verfrachtet. Während des Transports können die Schadstoffe chemisch umgewandelt werden. Diese Vorgänge - Verdünnung, Transport und Umwandlung - bezeichnet man als Transmission.

Unter Immission versteht man schliesslich das Einwirken der Luftschadstoffe auf Mensch, Tier, Pflanze, Boden und Gebäude. Je nach Schadstoff und Empfänger können die Immissionen unterschiedliche Auswirkungen haben [18].

Diese Zusammenhänge sind in Fig. 1 schematisch dargestellt.

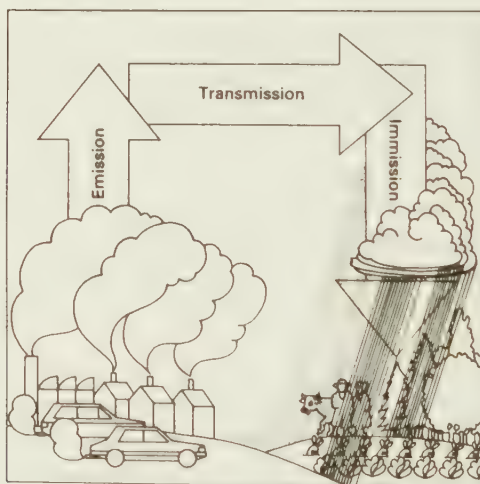


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Emission, Transmission und Immission (nach [19]).

Weltweit betragen die jährlichen Aerosolemissionen ca. 1300 Millionen Tonnen [20]. Nach Almqvist [20] werden 85 % davon den natürlichen Quellen wie Seesalz, Vulkanausbrüchen, Sandstürmen, Waldbränden, Winderosion sowie Konversion aus Gaskomponenten natürlichen Ursprungs [21] zugeschrieben, während die anthropogenen Quellen nur 15 % beitragen. Entscheidend für die Bedeutung der Lufthygiene ist aber der Umstand, dass in städtischen Ballungsräumen die anthropogenen Quellen die natürlichen Emissionen bei weitem übertreffen.

Aerosole, die bereits in partikulärer Form von den Quellen emittiert werden, werden als primäre Aerosole bezeichnet. Ein recht grosser Anteil der in der Immission vorhandenen Aerosolmasse wird jedoch während der Transmission durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre gebildet. Diese sogenannten sekundären Aerosole entstehen aus Gasen, welche sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein können (H_2S , SO_2 , NO_x , NH_3 , HCl , Kohlenwasserstoffe). Zu den wichtigsten Aerosolquellen zählen somit chemische Reaktionen (z.B. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_x \rightarrow \text{NO}_3^-$) und physikalische Vorgänge (Koagulation, Kondensation) in der Atmosphäre. Die gebildeten sekundären Teilchen werden allgemein als Konversionsprodukte bezeichnet.

Bei den Quellen sind folgende Typen zu unterscheiden:

- stationäre bzw. mobile Quellen
- Punktquellen bzw. Flächenquellen
- gefasste Quellen bzw. diffuse Quellen

Während z.B. Fabrik- und Hauskamine zu den stationären Aerosolquellen zu zählen sind, werden die Auspuffrohre von Kraftfahrzeugen als mobile Quellen bezeichnet. Hinsichtlich der Gestaltung von Emissionsquellen kann man weiter zwischen Punktquellen, (z.B. Kamin einer Kehrlichtverbrennungsanlage), Linienquellen (z.B. Kraftfahrzeugkolonnen auf Verkehrsstrassen) und Flächenquellen (z.B. Summe aller Hauskamine eines Wohngebietes) unterscheiden. Alle jene Quellen, für die ein definiertes Abgas- oder Abluftvolumen angegeben werden kann, werden als gefasste Quellen bezeichnet. Quellen, bei denen dies nicht möglich ist, werden als nicht gefasste oder diffuse Quellen bezeichnet. Dazu zählen sowohl anthropogene als auch natürliche Emissionen, wie z.B. Gebäudeabrieb, Strassenabrieb, Winderosion, Waldbrände sowie die Resuspension von bereits sedimentierten Teilchen.

2.2. Emissionsabschätzungen

Für eine partikelorientierte Arbeit ist es wichtig, die Emissionen möglichst vieler Quellen zu kennen. Dies kann wie folgt erreicht werden: aus den gesamten emissionsverursachenden Energie- und Stoffumsätzen lassen sich die Emissionen mit Hilfe von Emissionsfaktoren (Emission/kg oder Emission/MW) abschätzen. Solche Schätzungen bestehen in der Schweiz entweder nur für einzelne Leitstoffe, z.B. SO_2 , oder nur für bestimmte Regionen, z.B. für die Stadt Zürich [22]. Letztere beruht zum Teil auf Zahlen aus der Bundesrepublik Deutschland. Dort sind derzeit Schätzungen für SO_2 , NO_x , CO, organische Kohlenwasserstoffe (HC) und Staub verfügbar [23]. Wegen der oben erwähnten partikelförmigen Konversionsprodukte sind an und für sich nicht nur die Daten für Staub, sondern auch für SO_2 und NO_x von Relevanz. So ist beispielsweise die SO_2 -Emission trotz einer Steigerung des Primärenergieverbrauchs in der BRD etwa konstant geblieben und hat in Zürich sogar abgenommen, weil schwefelhaltige Brennstoffe durch andere ersetzt wurden bzw. ihr Schwefelgehalt reduziert wurde. Die NO_x -Emission dagegen wächst verbunden mit der Steigerung des Energieverbrauchs stetig an, am stärksten im Verkehrssektor. Mit ihr steigen auch die Immissionen an Nitraten. Da sich aber aus diesen Daten die Belastung durch sekundäre Aerosole nicht berechnen lässt, sind alle Emissionskataster unvollständig: sie enthalten keine Hinweise auf die Masse der produzierten Sekundärstoffe.

Dominierender Verursacher der anthropogenen Luftverunreinigung ist in der BRD die Industrie, gefolgt von den Kraft- und Heizwerken, während die Bereiche Haushalt und Verkehr je unter 10 % liegen [23]. Der Rückgang der Gesamtemission zwischen 1966 und 1978 von 1800 auf 720 kt wurde im wesentlichen durch verstärkte Anwendung der Entstaubungstechnik in den Bereichen Industrie und Kraftwerke erzielt; bei der Kleinf Feuerungen wirkte sich die Umstellung auf flüssige und gasförmige Brennstoffe entlastend aus. Dagegen ist im Bereich Verkehr genau wie bei den übrigen Emissionen auch bei den Partikeln eine Zunahme festzustellen.

Für die Schweiz fehlt eine entsprechende vollständige Datenübersicht, doch muss aus der Immissionssituation auf eine generelle Zunahme der Aerosolbe-

lastung geschlossen werden. So verzeichnen sowohl die NABEL-Untersuchungen (Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe, [24]) als auch Untersuchungen von Luftreinhaltefachstellen [25] eher eine Zunahme der gesamten Aerosolbelastung, was vermutlich vor allem in der Zunahme der Sekundäraerosole begründet ist.

In der Stadt Zürich wurde, wie oben erwähnt, für das Bezugsjahr 1983 eine derartige Berechnung primärer Emissionen durchgeführt [22]. Dabei wurde allerdings der Bereich Industrie ausgeklammert. Dieser Anteil ist aber, bedingt durch weniger Grossindustrie, sicher erheblich geringer als in der BRD. Auch fällt der Bereich Heiz- und Kraftwerke, wegen der fast völligen Absenz von Werken auf der Basis von festen oder flüssigen fossilen Brennstoffen, entsprechend weniger ins Gewicht. Dies ergibt die Daten, die in Tab. 1 dargestellt sind.

Interessanterweise sind in fast allen Emissionsinventaren die partikelförmigen Anteile der Abgase von Benzinmotoren unvollständig erfasst. Es wird zwar die Bleiemission aus der Konzentration im Benzin (0.15 g/l) und der Annahme eines Ausstosses von 75 % berechnet [26], doch werden keine russartigen Partikeln in die Rechnung einbezogen. Offenbar ist die Meinung, dass für die Emission von Russpartikeln im wesentlichen nur die Dieselmotoren von Interesse seien [27], weit verbreitet. Dass dem aber nicht so ist, zeigen neben den vorliegenden Untersuchungen die wenigen verfügbaren Literaturstellen. So gibt ein sehr vollständiges Handbuch über Emissionsfaktoren [28] je nach Fahrmodus Werte zwischen 10 und 60 mg/km an. Weitere Stellen, die meist aus der Zeit vor der Einführung der Katalysatortechnologie in den USA (Modelljahr 1975) stammen [29,30], geben die Werte an, die in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Diese Werte haben sich seither nicht gross verändert; auch in neueren Arbeiten wurde für die Emissionen von partikelförmigem Kohlenstoff Habibis Wert von 71 mg/km [29] verwendet, während für die Bleiemissionen mit 19 mg/km gerechnet wurde [31,32] (bei einem Bleigehalt von 360 mg/l).

Damit liegen die Emissionen von partikelförmigem Kohlenstoff nur um einen Faktor 5 tiefer als bei dieselbetriebenen Personenwagen (0.1-0.4 g/km [33-35]) und um einen Faktor 50 tiefer als bei dieselbetriebenen Lastwagen

Tab. 1. Partikelförmige Emissionen in der Stadt Zürich 1983 (nach [22]).

Bereich	Brenn- bzw. Treibstoff	Verbrauch t/Jahr	Staub + Russ t/Jahr
Haushalte	Kohle (1)	7690	56
Gewerbe	Braunkohlenbriketts	170	1
Dienst-	Holz	6670	34
leistung	Heizöl extraleicht (2)	395500	52
	Gas	87652	0.4
Industrie	Heizöl mittel	2388	3
	Heizöl schwer	18798	23
	Gas	14269	0.2
Heizwerke (3)	Heizöl extraleicht	743	vern.
	Gas	5464	vern.
KVA (4)	Kehricht	267991	20
Verkehr	Personenwagen	110300	134 (5)
	Lastwagen	17700	33
Total			357

(1) Steinkohle, Steinkohlenbriketts und Koks

(2) Verbrauch der Industrie an Heizöl extraleicht inbegriffen

(3) Heizkraftwerk Aubrugg

(4) Heizöl extraleicht und Gas im Bereich Haushalte etc. inbegriffen

(5) Berechnet mit den Daten für neuere Autos aus [29]; davon 63 t C

Tab. 2. Emissionsfaktoren (gewichtete Mittel) von Pkw's (nach [29] und [30]).

	C (mg/km)	Pb (mg/km)	Total (mg/km)
Neuere Autos (≤ 1700 km)	44	12	94
Ältere Autos (≥ 50000 km)	71	37	211

(0.5-4 g/km [33]). Mit diesen Daten ergibt sich durch die hohe Anzahl an Fahrzeugen (in der Schweiz waren beispielsweise 1982 2.5 Mio Personenwagen immatrikuliert, die pro Jahr $35 \cdot 10^9$ km absolvierten [36]) eine Russmenge, die in der gleichen Grössenordnung wie diejenige für Dieselfahrzeuge liegt (Tab. 1). Bei Berücksichtigung der Gesamtemission (inkl. Bleisalze) ergibt sich sogar ein um den Faktor 4 höherer Wert als für die Emission der Lastwagen (Tab. 1). Die katalytische Abgasreinigung bringt übrigens auch im Partikelbereich etwas, ist doch die Russemission um mehr als einen Faktor 10 geringer als bei Personenwagen ohne Katalysator (1-4 mg/km [33]).

Die Zusammenhänge zwischen den Blei- und Kohlenstoffemissionen können bei Immissionsproben zur Abschätzung des Kohlenstoffanteils aus benzinbetriebenen Fahrzeugen verwendet werden [31], vgl. Kap. 6.

Sehr viel schwieriger gestaltet sich eine Emissions-Abschätzung bei diffusen Quellen. Anhand der Emission von Asbestfasern durch den Abrieb von Bremsbelägen bei Motorfahrzeugen soll die Problematik bei der Erstellung eines Emissionskatasters für diffuse Quellen kurz erläutert werden. Diese Emissionen sollten sich durch den Jahresverbrauch der entsprechenden Materialien einigermassen abschätzen lassen. Für die Bundesrepublik Deutschland beispielsweise wird der Asbestverbrauch in Reibbelägen für 1983 auf etwa 10000 t geschätzt [37], davon fallen etwa 90 % auf Brems- und 10 % auf Kupplungsbeläge [38]. Abriebstäube aus Scheibenbremsen werden

fast vollständig, aus Trommelbremsen zum überwiegenden Teil in die Umwelt emittiert [37]. Der Asbestgehalt im Bremsabriebstaub ist jedoch erheblich niedriger als in den Bremsbelägen selbst, da offenbar der grösste Teil des ursprünglichen Asbests in nicht-faserförmige Magnesiumsilikate umgewandelt wird [39]. Während letztere zu durchschnittlich 30 % aus Asbest bestehen, enthält der Abriebstaub nur ca. 0.1-1 % (wobei jedoch bei den Resultaten eine sehr grosse Varianz festzustellen ist), was mit einer Hochrechnung ca. 10 t pro Jahr für die Autos der Bundesrepublik ergibt [37]. Wegen dieser grossen Varianz ergibt sich auch für den Emissionsfaktor ein grosser Streubereich von 0.65 $\mu\text{g}/\text{km}$ [28] bis 2.6 $\mu\text{g}/\text{km}$ [39] für Personenwagen. Für Lastwagen liegt dieser Emissionsfaktor um ca. einen Faktor 10 höher [28]. Für Zürich ergibt sich somit eine Asbestemission aus dem Motorfahrzeugverkehr [22] von 2 bis 6 t pro Jahr.

Noch mehr Schwierigkeiten bietet eine Abschätzung von Emissionsfaktoren für die Gebäude- und Bodenerosion. Hier sind praktisch keine Zahlen bekannt.

Die vorhandenen Emissionsverzeichnisse sind damit immer unvollständig und geben lediglich das wieder, was der sicheren Berechnung einigermaßen zugänglich ist. Damit erhalten immissionsbezogene Untersuchungen, aus denen sich weitere, der Emissionsberechnung nicht zugängliche Quellenanteile berechnen lassen, eine zusätzliche Bedeutung.

3. REZEPTORORIENTIERTE METHODEN UND STAUBANALYTIK

Will man wissen, welche Quellen die Schadstoffbelastung an einem bestimmten Ort verursachen, so gibt es dazu grundsätzlich zwei verschiedene Methodengruppen (Fig. 2):

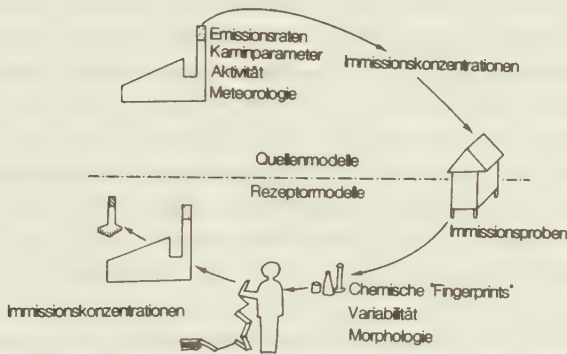


Fig. 2. Zusammenhänge zwischen Quelle und Rezeptor (nach [40]).

- Quellenorientierte Methoden:

Man geht aus von einem Emissionskataster und berechnet die Immissionsanteile der verschiedenen Quellen beim Rezeptor; die dort gemessenen Immissionskonzentrationen werden dabei für Skalierungszwecke benützt. Zur Verifizierung dieser Rechnungen werden vielfach auch Tracer eingesetzt [41]. Der zentrale Mangel dieses Ansatzes liegt darin, dass man auf Ausgangsdaten angewiesen ist, die man oft nicht genügend genau kennt (Emissionskataster, diffuse Quellen) oder nur mit grossem Aufwand erheben kann, und dass die atmosphärischen Ausbreitungsvorgänge (Sekundäraerosol-Bildung durch chemische Reaktionen, long-range-Transport, teilchengrößenabhängige Deposition) nur schwer mit ausreichender Präzision zu simulieren sind.

- Rezeptororientierte Methoden:

Der alternative Ansatz, das rezeptororientierte Konzept, geht aus von Immissionsdaten und sucht mit Hilfe von chemischen Fingerprints entsprechende Quellenanteile zu berechnen. Dieses Verfahren ist zwar vom Prinzip her mit der Anwendung der Faktorenanalyse auf Immissionsdaten seit 1967 bekannt [42]. Seit Beginn der Achtziger-Jahre erlebt dieses Konzept aber bezüglich partikelförmiger Luftfremdstoffe einen gewaltigen Aufschwung, bedingt vor allem durch den Einsatz von Multielementspektren und die Verfügbarkeit von Computern entsprechender Kapazität. Bereits ist auch eine Reihe von Uebersichtsartikeln und Monographien erschienen [40,43-49], und es wurden auch bereits Konferenzen zu diesem Thema abgehalten [50,51]. Ausgangspunkt jedes Rezeptormodells ist die Messung von spezifischen Aerosoleigenschaften auf der Seite des Rezeptors, d.h. Immissionsproben (Fig. 2). Zu den messbaren Aerosoleigenschaften zählen unter anderem die chemische Zusammensetzung, die Korngrösse, die Korngrössenverteilung, andere morphologische Parameter sowie zeitliche und räumliche Verteilungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Rezeptormodell verwendet. Im folgenden ist darum zuerst eine grobe Charakterisierung der in Immissionsproben zu erwartenden Hauptkomponenten und ihrer Analytik aufgeführt, gefolgt von einer Uebersicht über Methoden zur Quellenidentifikation.

3.1. Aerosolhauptkomponenten auf der Immissionsseite

Aerosole lassen sich chemisch grob in drei Kategorien einteilen:

- a) Wasserlösliche Salze (zum grössten Teil Sekundärprodukte)
- b) Partikeln mit Kohlenstoff als Hauptkomponente
- c) Uebrige (zum grössten Teil mineralische Komponenten)

3.1.1. Sekundärprodukte

Wasserlösliche Nitrate und Sulfate stellen als Sekundärprodukte von NO_x bzw. von SO_2 einen wichtigen Anteil der partikelförmigen Luftfremdstoffe dar. SO_2 wird dabei relativ langsam zu H_2SO_4 bzw. deren Neutralisationsprodukten umgewandelt. Sulfate bilden darum nicht lokale, sondern weit-

räumige Emissionen von SO_2 ab und können über Tausende von Kilometern transportiert werden [52]. Im Gegensatz dazu wird NO_x relativ schnell zu HNO_3 bzw. zu Nitraten umgewandelt. Die Nitrat-Konzentrationen werden darum wesentlich mehr durch lokale Quellen der gasförmigen Ausgangsprodukte beeinflusst als dies beim Sulfat der Fall ist [53]. Da diese Gase durch chemische Reaktionen in Säuren umgewandelt wurden, sind diese Ionen insbesondere im Regen auch ein Mass für den Säureeintrag in das Oekosystem. Die Sulfatsalze sind zudem auch in gesundheitlicher Hinsicht nicht unbedenklich [54]. Weiter trägt feinteiliges Sulfat neben elementarem Kohlenstoff wesentlich zu Sichtverminderungen in der Atmosphäre bei [13,55].

Diese Salze sind mit mikroskopischen Methoden schlecht zu quantifizieren, da sie in sehr feinteiliger Form und zum Teil auch mikroskopisch nicht detektierbar auf der Oberfläche anderer Partikeln vorliegen und zudem während der Probenahme in der wässrigen Phase als Ionen gegen das rückwärtige Filterende kriechen [56]. Aus diesem Grund werden diese Salze praktisch immer nach einer Extraktion bestimmt, wobei beim Sulfat auch die Möglichkeit besteht, die mittels Röntgenfluoreszenz bestimmte Schwefel-Konzentration in Sulfat umzurechnen. Heute wird zur Bestimmung dieser Ionen in überwiegendem Masse die moderne Ionenchromatographie eingesetzt, die gegenüber älteren Methoden [57] erhebliche Vorteile bietet. Seit kurzem existiert für die Bestimmung von Anionen in Schwebstäuben auch der Entwurf einer VDI-Richtlinie [58].

3.1.2. Partikelförmiger Kohlenstoff

Partikelförmiger Kohlenstoff hat eine besondere Bedeutung, sodass seine separate Erfassung wichtig ist: Er bildet normalerweise den grössten Elementanteil in Aerosolproben [59] und stellt als potentieller Träger von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch ein Gesundheitsrisiko dar [60]. Er kann zudem chemische Reaktionen promovieren [12] und ist auch ein wichtiger Faktor bei der Reduktion atmosphärischer Sichtweiten einerseits sowie globalen Klimaveränderungen durch Störung des Wärme-

gleichgewichtetes andererseits [14]. Weiterhin kann partikelförmiger Kohlenstoff auch für Schäden an Bauwerken, insbesondere Gebäuden aus Marmor verantwortlich sein, da die Einlagerung von schwefelhaltigen Russpartikeln die Umwandlung von Calcit in Gips zu begünstigen scheint [15]. Aus diesen Gründen wurde diesem Thema ein spezielles Augenmerk gewidmet (vgl. auch Kap. 5).

Kohlenstoffhaltige Aerosole in der Atmosphäre bestehen aus zwei Hauptkomponenten, einerseits dem graphitischen oder schwarzen Kohlenstoff, auch als elementarer oder freier Kohlenstoff bezeichnet, und andererseits organischem Material [61].

Der elementare Kohlenstoff entsteht vor allem bei Verbrennungsprozessen; er entstammt damit hauptsächlich Feuerungen und Motorfahrzeugen. Eine weitere Modifikation stellt der Pneumabrieb dar.

Der organische Kohlenstoff ist sehr verschiedenen Ursprungs: Einerseits tragen Pollen, Insektenteile und Stärkekörner dazu bei, andererseits aber auch auf anderen Teilchen adsorbierte Kohlenwasserstoffe. Ein beträchtlicher Anteil dieser Kohlenwasserstoffe entsteht ebenfalls bei Verbrennungsprozessen.

Russpartikeln mit einem Durchmesser von 0.1 bis 1 μm haben eine recht lange Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre in der Grössenordnung von mehreren Tagen [62]. Dies beruht einerseits darauf, dass ihre Brown'sche Bewegung im Vergleich zu Gasen sehr gering ist, andererseits darauf, dass ihre Sinkgeschwindigkeit mit $\leq 10^{-2}$ cm/sec ebenfalls noch recht niedrig ist. Aus diesem Grund ist die nasse Deposition etwa zehn mal effizienter als die trockene Deposition [62]. Aus der langen Aufenthaltsdauer ergeben sich zudem grosse mittlere Transportdistanzen in der Grössenordnung von 1000 km, wie dies auch für Sulfate gilt [63].

Wegen der hohen Relevanz dieser Kohlenstoff-Anteile in Aerosolen werden zahlreiche Anstrengungen einerseits zur Emissionsverminderung [64] und andererseits zu deren Messung unternommen. Zur Zeit existieren mindestens 20 verschiedene Techniken auf der Basis der rezeptororientierten Methodik, um die verschiedenen Anteile dieser Kohlenstoffkomponenten zu

bestimmen [65]. Diese Methoden basieren vor allem auf thermischer Verbrennung [66], optischer Transmission [67], Photoakustik [68], Raman-Spektroskopie [69], nuklearer Anregung [70] und nasschemischen Oxidationsprinzipien [71]. Es bestehen auch Versuche, die bereits 1953 entwickelte Technik der COH-Bestimmung (Coefficient of haze) für die Quantifizierung des elementaren Kohlenstoffs zu verwenden [72]. Leider hängen die erhaltenen Kohlenstoffwerte stark von der verwendeten Methode ab [73]. Im weiteren ermöglichen gerade die weit verbreiteten thermischen Methoden keine Quellenzuordnung, da, wie oben erwähnt, der organische Kohlenstoffanteil sich aus natürlichen und anthropogenen Quellen zusammensetzt.

In einer neueren Arbeit wurde auch versucht, mittels multipler linearer Regression von Tracern eine Quellenzuordnung von Kohlenstoff durchzuführen [74]. Dabei wurden Pb für Autoabgase, V für Schwerölverbrennung, Mn oder Fe für wieder aufgewirbelten Russ und Cu oder Zn für Müllverbrennung als Tracer verwendet. Mangels geeignetem Tracer konnten aber weder für Dieselfahrzeuge noch für Heizölverbrennung eine Klasse gebildet werden, was die Aussagekraft dieser Analyse empfindlich schmälert. Zudem sind wegen der inhärenten Unsicherheiten die Fehlergrenzen bei den gefundenen Resultaten sehr gross.

Auch mit Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie (GC-MS) kann nur bedingt zur Quellenidentifikation von Russimmissionen beitragen, ergeben doch beispielsweise die Extrakte von Proben aus Otto- und Dieselmotoren sehr ähnliche Gemische von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [75].

Mittels mikroskopischer Methoden lassen sich einzelne Komponenten dieses Kohlenstoffs auf einfache Art und Weise bestimmen [76] (vgl. Kap. 6), dagegen sind bisher auch damit keine Möglichkeiten zur Abschätzung der verschiedenen Quellenanteile zum feinteiligen elementaren Kohlenstoff bekannt.

3.1.3. Mineralische Komponenten

Partikeln dieser Kategorie entstehen hauptsächlich durch Boden- und Gebäudeerosion sowie durch Strassenabrieb. In den USA besteht der Schwebstaub häufig zum grössten Teil aus diesen mineralischen Komponenten [17]. Da in der Schweiz der Anteil an nicht-asphaltierten Strassen sehr viel niedriger ist, ist zu erwarten, dass sie insbesondere in Ballungsgebieten in einem erheblich niedrigeren Ausmass zum Gesamtschwebstaub beitragen.

Diese Komponenten sind wegen ihrer Grösse (der Grossteil dieser Kategorie ist in der Grobfraktion des Schwebstaubes zu finden und ist damit nicht lungengängig; eine Ausnahme bildet hier etwa der Asbeststaub) vom gesundheitlichen Aspekt weniger relevant als die oben erwähnten Kategorien.

Die wichtigsten Komponenten dieser Kategorie sind Quarz und Feldspäte, Carbonate, Glimmer, Ton, Humus und Eisenoxide [17].

Zur Identifikation dieser Komponenten eignen sich die Lichtmikroskopie (Kap. 3.5,3.6) und die Röntgendiffraktometrie [77-80]. Wegen der geringen Nachweisstärke der letzteren Methode lassen sich aber Spurenbestandteile nicht bestimmen.

Im Gegensatz zu diesen direkten Methoden liefern Multielementanalysen erst zusammen mit einem der unten erwähnten Rezeptormodelle Angaben über mineralische Anteile.

3.2. Rezeptormodelle

Folgende Methoden werden zur Gruppe der Rezeptor-Modelle gezählt:

- Methode der chemischen Elementbilanz (CEB)
- Multivariate statistische Modelle
- Anreicherungs faktoren
- Zeitreihen
- Räumliche Modelle
- Einzelteilchen-Methoden

In der Praxis werden dabei zunehmend Kombinationen dieser verschiedenen Datenanalysetechniken zur Analyse der Quellenbeiträge eingesetzt.

3.2.1. Methode der chemischen Elementbilanz (CEB)

Dieses derzeit am weitesten verbreitete Aerosol-Rezeptormodell (CEB) geht auf Arbeiten von Hidy und Friedlander [81] und unabhängig davon von Winchester und Nifong [82] im Jahr 1971 zurück. Bei dieser Methode wird vorausgesetzt, dass Art und Zahl der Aerosolquellen bereits bekannt sind. Bestimmt werden soll nur der Beitrag jeder Quelle zu jeder Probe, d.h. es handelt sich um eine quantitative Aufschlüsselung der in der Immission gemessenen Aerosolkonzentrationen. Die grundlegende Annahme besteht darin, dass die Konzentration k_{ij} eines Elementes j in der Immissionsprobe i durch folgende Beziehung bestimmt wird:

$$(1) \quad k_{ij} = \sum m_{il} \cdot x_{lj}$$

wobei m_{il} jene Masse der Probe i ist, welche von der Quelle l stammt und x_{lj} die Konzentration des j -ten Elementes in den emittierten Teilchen des l -ten Quellentyps ist. Um nun die interessierenden Quellenstärken m_{il} aus einer Reihe von Immissionskonzentrationen k_{ij} berechnen zu können, ist eine chemische Charakterisierung von Emissionsproben erforderlich. Die Berechnung basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate, wobei oft nur eine kleine Anzahl von ausgewählten Markerelementen dazu verwendet werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, das mathematische Modell mit Hilfe der Nicht-Markerelemente zu überprüfen. Als Markerelemente werden solche Elemente bezeichnet, deren Immissionskonzentrationen durch den Beitrag bestimmter Aerosolquellen dominiert werden (z.B. werden Pb und Br hauptsächlich durch den Kraftfahrzeugverkehr und V hauptsächlich durch Verbrennung von schwerem und mittelschwerem Heizöl in die urbane Atmosphäre gebracht).

Leider ist aber die Erfassung von verschiedenen Quellentypen mit Hilfe von Markerelementen nicht immer eindeutig möglich, da z.B. die chemische Zusammensetzung von Teilchen, welche vom Erdboden aufgewirbelt werden, und solchen, die als Flugaschen von Kohlefeuerungen emittiert werden, zu

ähnlich ist. Ein weiteres Problem besteht darin, dass für diffuse Emissionen die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung schwierig ist, und daher diese Quellen bisher kaum entsprechend charakterisiert wurden. Hier können neben korngrossendifferenzierten Probenahmen vor allem mikroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung der Morphologie und Kristallstruktur eine wertvolle Ergänzung liefern. Dieser Aspekt soll etwas später weiter verfolgt werden (Kap. 3.4).

Eine weitere Entwicklungsmöglichkeit der CEB ergibt sich durch die Einbeziehung weiterer verbindungsspezifischer Information sowohl anorganischer als auch organischer Komponenten (Markermoleküle). Hierbei sind Veränderungen in der Atmosphäre wie z.B. die Bildung von Nitraten und Sulfaten zu berücksichtigen.

3.2.2. Multivariate statistische Methoden

3.2.2.1. Faktorenanalyse

Die ersten Anwendungen derartiger Verfahren zur Interpretation von aerosolanalytischen Datensätzen stammen aus dem Jahr 1967 von Blifford und Meeker [42] und unabhängig davon 1968 von Prinz und Stratmann [83].

Bei der Faktorenanalyse (FA) wie bei der mit ihr verwandten Hauptkomponentenanalyse handelt es sich - im Gegensatz zur CEB - um ein Aerosolquellenidentifizierungsmodell. Mit Hilfe dieses multivariaten Verfahrens kann die Zahl und Art der Aerosolquellen ermittelt werden. Im Gegensatz zur CEB, welche für einzelne Immissionsproben angewendet werden kann, wird bei der FA die Information über die verursachenden Quellen aus der Varianz der Elementkonzentrationen, welche in einer sehr grossen Anzahl von Immissionsproben ($n \geq 40$ [46]) bestimmt werden, gewonnen.

In der FA wird (wie bei der CEB) die Konzentration jedes im Staub enthaltenen Elementes oder Ions als lineare additive Funktion dargestellt (Glg. 1). Diese Summe setzt sich aus den Beiträgen jener Emissionsquellen zusammen, welche die Immissionskonzentration eines bestimmten Elementes oder Ions verursachen. Wenn zwei oder mehrere Elemente von derselben Aerosolquelle

stammen, dann wird ihre in der Immission gemessene Varianz als Funktion der Zeit ähnlich sein.

Als erstes werden im allgemeinen die Daten autoskaliert (Mittelwert=0, Standardabweichung=1). Dies hat den Vorteil, dass Daten mit verschiedenen Einheiten verwendet werden können, also z.B. neben Elementkonzentrationen auch Winddaten oder Informationen über Partikelgrößen. Für diese standardisierten Variablen z_{ij} wird anschliessend folgendes Gleichungssystem aufgestellt [84]:

$$(2) \quad z_{ij} = a_{i1}F_{1j} + a_{i2}F_{2j} + \dots + a_{ip}F_{pj}$$

In Matrixdarstellung ergibt sich damit:

$$(3) \quad (Z) = (A)(F)$$

wobei Z die Datenmatrix, A die Matrix der Ladungen (engl. factor loading) und F die Matrix der Faktorenwerte (engl. factor score) darstellt.

Darauf wird die Matrix diagonalisiert. Dieser Prozess komprimiert den Informationsgehalt des Datensatzes auf eine beschränkte Anzahl von Eigenwerten, während die übrigbleibenden Eigenvektoren die Varianz der Daten enthalten. Schliesslich müssen diese Eigenvektoren als physikalisch sinnvolle Quellen interpretiert werden.

3.2.2.2. Targettransformation-Faktorenanalyse

Die wichtigste Weiterentwicklung der Faktorenanalyse zu einem quantitativen Aerosolquellenmodell stellt die Targettransformation-Faktorenanalyse (TTFA) dar, die von Malinowski et al. [85] entwickelt wurde.

Bei der TTFA werden Testvektoren, welche das Konzentrationsprofil von erwarteten Aerosolquellen (Targets) repräsentieren, einbezogen. Aus diesen Testvektoren werden iterativ jene Quellenprofile (Refined Source Profiles) abgeleitet, welche am besten den analytischen Datensatz erklären. Die quantitativen Quellenbeiträge werden durch Proportionalitätsfaktoren zwischen

gemessener Aerosolmasse einer Probe und dem geschätzten, relativen Quellenanteil aus der TTFA berechnet.

3.2.3. Anreicherungsfaktoren

In diesem Modell wird die elementare Zusammensetzung des untersuchten Aerosols relativ zu einem Element berechnet, das am entsprechenden Ort charakteristisch für nicht anthropogene Belastung ist, z.B. Aluminium, Mangan oder Eisen. Diese Quotienten werden mit den entsprechenden Quotienten eines "Untergrundaerosols" verglichen und daraus Anreicherungs-faktoren (engl. enrichment factors, EF) berechnet:

$$(4) \text{ EF}_{\text{x(Aerosol)}} = (\text{X/Al})_{\text{Aerosol}} / (\text{X/Al})_{\text{Untergrund}}$$

Bei Elementen mit Anreicherungsfaktoren >1 wird angenommen, dass diese Anreicherung durch lokale oder regionale anthropogene Quellen bedingt ist. Oft wird an Stelle eines Untergrundaerosols auch auf die durchschnittlichen Elementgehalte des Erdkrustenmaterials zurückgegriffen [86].

3.2.4. Morphologisches Rezeptormodell

Dieses Modell gleicht demjenigen der chemischen Elementbilanz (CEB). Wie beim CEB wird vorausgesetzt, dass Art und Zahl der Aerosolquellen bekannt sind. Es unterscheidet sich jedoch dadurch, dass nicht die Elementgehalte der Teilchen, sondern primär die Teilchen selbst zur Identifikation der Quelle herangezogen werden.

Zur Charakterisierung von derartigen Partikeln stellt die Polarisationslichtmikroskopie (PLM) eine äusserst potente Methode dar, die meist nur eine einfache Probenvorbereitung verlangt und zudem sehr wenig Material benötigt.

In Kombination mit optischen Verfahren sind Grösse, Form, Oberfläche, Transparenz, Homogenität, Brechungsindex und Doppelbrechung an wenigen Partikeln bestimmbar. Die Kombination mit einfachen mikrochemischen Metho-

den erlaubt auch eine Aussage über vorhandene chemische Elemente und Verbindungen. Aus diesen Gründen wurde die Lichtmikroskopie bereits bei sehr vielen Problemstellungen zur Partikelcharakterisierung eingesetzt [16]. In Immissionsuntersuchungen werden meist die Anteile der vorliegenden Komponenten durch Auszählung in verschiedenen Grössenklassen einzeln mikroskopisch bestimmt, wobei die unter Annahme sphärischer Geometrie berechneten Volumina auf Grund von bekannten Dichten auf Gewichtsanteile umgerechnet werden [87]. Für bestimmte Immissionsuntersuchungen wurden auch bereits automatische Bildanalysesysteme eingesetzt [88].

Partikeln mit einem Durchmesser von 1 μm und weniger sind nur bedingt mit dem Lichtmikroskop untersuchbar, da dessen theoretische Auflösungsgrenze bei 0.2-0.4 μm liegt [89]. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) hat neben der besseren Auflösung von 5-20 nm [90] den Vorteil, dass gleichzeitig mit der Abbildung von Partikeln deren chemische Zusammensetzung bestimmt werden kann, da der Elektronenstrahl eine elementspezifische Röntgenfluoreszenz induziert.

Das REM wurde darum ebenfalls schon verschiedentlich zur Charakterisierung von Luftpartikeln benützt, beispielsweise analysierte Post [91] mehr als 8000 Teilchen und teilte sie in 4 Klassen (Mineralien, S-haltige Partikeln, Pb-haltige Partikeln und eine gemischte Klasse) ein. Ein Nachteil ist der enorme Zeitaufwand der Methode. Es wurden darum auch bereits Systeme mit gekoppelter Bildanalyse eingesetzt, die den Elektronenstrahl selbständig zu steuern vermögen (Scanning electron microscopy with automated image analysis and x-ray energy spectroscopy, SAX) [92,93].

3.2.5. Das Modell von Draftz

Draftz hat ein sehr originelles Rezeptormodell entwickelt, das im wesentlichen auf einer Kombination von klassisch-chemischen Trennungsprozeduren beruht, die mit mikroskopischen und analytisch-chemischen Nachweisverfahren ergänzt werden [17]. Durch diese Kombination werden verschiedene Nachteile der oben beschriebenen Verfahren eliminiert.

Durch Veraschung in einem Sauerstoffplasma wird die Probe in einen veraschbaren und einen nicht veraschbaren Anteil aufgeteilt. Der veraschbare Anteil besteht im wesentlichen aus Russpartikeln, Pneumabrieb, Pflanzfasern sowie zu einem Teil auch aus flüchtigen Komponenten. Die Anteile dieser Komponenten werden wie oben einzeln lichtmikroskopisch bestimmt. Auf analoge Weise wird mit dem nicht veraschbaren Anteil verfahren. Hier wird zur Bestätigung und Quantifizierung auch die Röntgendiffraktion zu Hilfe genommen. Die bei den vorliegenden Bedingungen zum Teil flüchtigen Salze von Chlorid, Nitrat und Sulfat werden mittels Ionenchromatographie bestimmt. Als Resultat ergibt sich schliesslich eine Komponentenkomposition, wie sie zum Beispiel in Tab. 3 zusammengestellt ist [94].

3.3. Methodenvergleich

In einer neueren Arbeit wurden neun dieser Rezeptormodelle auf Proben angewandt, die durch eine gleichzeitige Probenahme von vier Sammlern in Houston, Texas (USA) gewonnen wurden [95]. Die Probenahme erfolgte dabei fraktioniert in zwei Grössenklassen. Dieser Ringversuch liess sehr gut die Vorteile und Schwächen der einzelnen Modelle erkennen. In Tab. 4 sind die Resultate von einigen dieser Untersuchungen dargestellt.

Diese führen zu folgenden Feststellungen:

- Sowohl die CMB- wie auch die FA-Modelle reagieren überaus empfindlich auf Änderungen der zugrundeliegenden Annahmen. Deutlich sichtbar wird dies bei der Verkehrskomponente, wo die Resultate um einen Faktor 4 voneinander abweichen, da in den Emissionsdaten dieser Quelle für den mittleren Bleigehalt in einem Fall ein Wert von 13-14 % und im andern Fall ein solcher von 4-5 % eingesetzt wurde. (Der Bleianteil nimmt in den USA wegen der zunehmenden Einführung der Katalysatortechnologie kontinuierlich ab und muss somit ständig neu bestimmt werden).
- Morphologische Methoden, die nicht durch chemische ergänzt werden (insbesondere zur Bestimmung der Sekundärprodukte), geben nur für die Grobfraction, die zu einem grossen Teil aus mineralischen Komponenten besteht, verlässliche Resultate.

Tab. 3. Zusammensetzung einer Schwebstaubprobe aus Vigo County, USA
(nach [94]). (1)

Kategorie	Komponente	Konzentration	
		Massen-%	µg/m ³
Erde	Quarz und Feldspäte	13.3	21.8
	Carbonate	22.1	36.2
	Ton, Humus	5.2	8.5
	Andere mineralische Komponenten	3.0	4.9
	Strassenbeläge	≤ 0.3	≤ 0.5
Verkehr	Pneumabrieb	11.2	18.4
Verbrennungs- produkte	Flugasche (Kugeln)	0.7	1.1
	Rohkohlefragmente	0.8	1.3
	Teilweise verbrannte Kohle	3.4	5.6
	Elementarer Kohlenstoff	2.1	3.4
	Ammoniumsulfat	17.6	28.9
	Ammoniumnitrat	5.7	9.3
	Oelruss	≤ 0.3	≤ 0.5
Biologisches	Pollen, Sporen, Pilzsporen	3.9	6.4
Material	Pflanzenfasern, Fragmente	0.3	0.5
	Insektenteile	≤ 0.3	≤ 0.5
	Stärke	0.3	0.5
Verschiedenes	nicht-magnetische Fe-Oxide	8.9	14.6
	Magnetische Fragmente	≤ 0.7	≤ 1.1
	wenig geschmolzene Flugasche	≤ 0.7	≤ 1.1
	Flussmittel	0.7	1.1
	Schlacke, Asche	≤ 0.7	≤ 1.1
	Farbpigmente	≤ 0.3	≤ 0.5
Total (2)		99.2	162.5

(1) Konzentration des Gesamtschwebstaubes: 164 µg/m³.

(2) Komponenten mit Bezeichnung "≤" wurden nicht in die Normierung einbezogen.

- Mit keiner der Methoden ist es möglich, die Komponente des elementaren Kohlenstoffs in einzelne Quellen aufzuteilen.

All diese Ausführungen zeigen, dass sich mit dem Ansatz von Draftz, also mit einer Kombination von chemischen und morphologischen Methoden die weitestgehende Aufschlüsselung von Quellenbeiträgen erreichen lässt.

Neben der Frage, inwieweit sich diese Erkenntnisse, die in den USA gewonnen wurden, auf die Situation in der Schweiz übertragen lassen, stellen sich aber noch weitere:

- Diese Kombination von Chemie und Morphologie erfordert einen nicht zu unterschätzenden apparativen Aufwand; so setzte Draftz beispielsweise Plasmaveraschung und Ionenchromatographie ein. Ist dieser Aufwand notwendig, oder lassen sich ähnliche Resultate auch mit einfacheren Mitteln erzielen, die in der Praxis der Luftreinhaltung vorhanden sind oder ohne weiteres eingeführt werden könnten?
- Besteht auf der andern Seite eventuell eine Möglichkeit, durch Einsatz zusätzlicher Mittel die Beiträge verschiedener Quellen zum elementaren Kohlenstoff zu quantifizieren?

Eine derartige Verfahrensweise bedingt, dass die erfassbaren Parameter (z.B. Grösse, Form, Oberfläche, Transparenz, Brechungsindex, Doppelbrechung sowie Gehalte an Elementen und Verbindungen) der verschiedenen Quellen bekannt sind, und setzt voraus, dass sie in den Immissionsproben auf eine Art erscheinen, die einen solchen Rückschluss auf die Quelle möglich machen. Um derartige Untersuchungen durchführen zu können, müssen also zuerst einmal charakteristische Emissionen untersucht werden. Zwar existiert im "Particle Atlas" von McCrone [16] eine umfangreiche Zusammenstellung derartiger Partikeln. Diese Befunde lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf andere Verhältnisse übertragen. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zuerst auch die Eigenschaften einschlägiger Emissionsquellen bestimmt.

Tab. 4. Vergleich der Resultate von Quellenuntersuchungen mit verschiedenen Rezeptor-orientierten Methoden, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [95]. (1)

Größen- bereich	Kategorie	CMB	FA (2)	TTFA	SAX	PLM
Fein	Meer	0.58				
Fein	Erde	3.9				
Fein	Verkehr	3.8	11.5	17.6		
Fein	Stahl	1.9				
Fein	Nicht-Fe-Metalle					
Fein	Sulfat	23.4				
Fein	Kohlenstoff	6.8	41.1	36.3 (3)		
Fein	Nitrat					
Fein	Total (4)	40.4	52.6	53.9		
Grob	Meer	0.26		0.33	0.0	
Grob	Erde	17.0	39.9	40.3 (5)	28.9	30.6 (6)
Grob	Verkehr	0.69			0.3	
Grob	Stahl				3.1	3.0
Grob	Nicht-Fe-Metalle				0.9	
Grob	Sulfat	1.4		2.5	0.6	
Grob	Kohlenstoff	1.1			0.3	4.7
Grob	Nitrat	1.3		0.57		
Grob	Total (4)	21.7	39.9	43.7	34.1	38.3

(1) Die gemessenen Massenkonzentrationen für die feine und die grobe Fraktion betrugen 56.3 ± 2.8 bzw. $38.4 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

(2) Beschränkte Aussagen möglich wegen der zu kleinen Anzahl Proben (18 statt der geforderten 40).

(3) Summe von "Sulfat", "Smog" und "Raffinerie".

(4) FA sowie TTFA benützten die Masse zum Fitten der Resultate; bei PLM wurde die Summe der Komponenten auf die gemessene Masse normiert.

(5) Summe von Erde und Kalk

(6) Summe von Ton, Quarz, Gips, Calcit, industriellen Ca-Oxiden und -Carbonaten, Zement, Schlacke, geschmolzener Flugasche, Glas und einer Restkomponente

EXPERIMENTELLER TEIL

4. METHODIK

Ziel dieser Arbeit ist es, Beziehungen zu erarbeiten, die es erlauben, Immissionsmerkmale herauszuschälen, welche einen Rückschluss auf Quellen ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- A) Charakterisierung von Emissionsproben (inkl. Probenahme)
- B) Charakterisierung von Immissionsproben (inkl. Probenahme)
- C) Synthese aus den erhaltenen Befunden zur Ermittlung von Merkmalen, die so robust sind, dass sie trotz der während der Transmission ablaufenden Prozesse einen Zusammenhang zwischen Emission und Immission zu liefern vermögen.

Diese Merkmale in den Emissions- und Immissionsproben wurden auf sehr breiter Basis erhoben, um

1. die Zuordnung möglichst sicher zu gestalten und
2. eine Uebersicht über verschiedene Merkmale zu haben und daraus möglichst leistungsfähige, d.h. analysenscharfe auslesen zu können.

Da die Probenahmetechnik die Resultate sehr stark beeinflusst, wurde auch diesem Aspekt grosse Beachtung geschenkt.

4.1. Probenahme

Für Messungen im Zusammenhang mit gesetzlich fundierten Luft-Aktivitäten gibt es weitgehend normierte Verfahren für die Probenahme sowie für die

Analytik ausgewählter Elemente. Grund dafür sind die bei Messungen partikulärer Luftverunreinigungen grossen Schwierigkeiten, mit verschiedenen Messverfahren erhaltene Daten miteinander zu vergleichen oder mit einem Grenzwert in Beziehung zu bringen.

Entscheidend ist jeweils die Frage, ob der entsprechende Grenzwert eingehalten ist oder nicht, bzw. ob man sich im Grenzwertbereich befindet (engl. Compliance). Die Verfahren richten sich nach der Art der zu bestimmenden Stäube; es bestehen unterschiedliche Verfahren zur Untersuchung von Emissions- und Immissionsstäuben. Bei den letzteren ist zudem eine Unterscheidung in Schwebstaub und Staubbiederschlag notwendig.

Bei den gewählten Probenahmeverfahren wurde auf eine Anlehnung an bestehende Methoden geachtet, da dies aus den oben erwähnten Gründen für allfällige Vergleiche sowie für eine spätere Anwendung unumgänglich ist. Neben diesen für die Feststellung der Grenzwertkompatibilität vorgeschriebenen Verfahren wurden auch solche miteinbezogen, die auf Grund ihrer besonderen Merkmale eine Hilfe bei dem in der Praxis häufigen Problem der qualitativen Quellenidentifikation bieten.

4.1.1. Immissionsproben

4.1.1.1. Schwebstaub

Das Basisverfahren zur Ermittlung der Grenzwertkompatibilität ist das sogenannte High-Volume-Verfahren [96,97]. Das in der Schweiz vorgesehene Normverfahren zur Erfassung von Schwebstaub [98] liefert Resultate, die mit diesem Basisverfahren vergleichbar sind [99]. Dieses Gerät (WISAG, Zürich) wird auch im Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL [24]) verwendet. Es wurde für Probenahmen an der NABEL-Messstelle in Zürich²⁾ und an der Stampfenbachstrasse, einer Probenahmestelle

²⁾ Zeughaushof der Kaserne, zentrale Lage in Hinterhof-Situation der City; Quartier mit hohem Wohnanteil, Kleingewerbe und Geschäfte, keine Hauptverkehrsader in der Nähe [24].

des Gesundheitsinspektorates der Stadt Zürich³⁾ eingesetzt. An der NABEL-Messstelle wurde neben diesem High-Volume-Verfahren auch ein Low-Volume-Verfahren verwendet. Die entsprechenden Probenahmebedingungen sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5. Probenahmebedingungen für High- und Low-Volume-Verfahren (NABEL-Messstelle).

Probenahmetyp	Low-Volume *	High-Volume
Filtermaterial	Zellulosefilter	Glasfaserfilter
Filtertyp	Whatman 40	Sartorius SM13400
Filterdurchmesser (beschlagene Filterfläche)	2.54 cm	14 cm
Gesammeltes Luftvolumen	2.88 m ³	960 m ³
Probenahmedauer	24 h	24 h

* Bei diesem Low-Volume-System handelt es sich um das in der NABEL-Studie verwendete Referenzverfahren für die SO₂-Bestimmung. Hier interferiert partikelförmiges Sulfat, das deshalb vor der Absorption des SO₂ in einem Impinger durch Filtration entfernt wird. Diese Filter wurden in dieser Arbeit für die Bestimmung wasserlöslicher Salze eingesetzt.

Bei der Probenahme an der Stampfenbachstrasse wurde das gleiche High-Volume-Gerät eingesetzt; es wurden jedoch andere Glasfasertypen (Whatman EPM-1000, EPM-2000 und Gelman GA-E) sowie ein Quarzfasertyp (Whatman

³⁾ Citynahes Wohn- und Geschäftsquartier, stark verkehrsexponiert (ca. 26000 Fz/Tag, Distanz 3 m) [100].

QM-A) verwendet. (Der Sartorius-Filter der NABEL-Messstelle enthält einen organischen Binder, was eine quantitative Bestimmung der veraschbaren Komponenten verunmöglicht.) Da die binderlosen Filtermaterialien nicht in der notwendigen Grösse (Rundfilter mit 15 cm Durchmesser) zur Verfügung standen, wurden sie mit einem Stahlband (P. Kundert, Zürich) aus verfügbaren Grössen ausgestanzt. Die Staubmasse wurde durch Differenzwägung bestimmt. Vor und nach der Probenahme wurde das Filter vor der Wägung während 48 Stunden bei Umgebungstemperatur (20-25 °C) und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45-55 % konditioniert.

Die Probenahmen an der NABEL-Messstelle dauerten vom 24. Mai 1980 bis zum 13. Mai 1981 sowie vom 15. Januar 1983 bis zum 25. Oktober 1983, und an der Stampfenbachstrasse vom 23. November 1983 bis zum 11. Mai 1984. Von der NABEL-Messstelle wurden 41 HiVol-Proben und 60 LoVol-Proben untersucht, wobei hier das Schwergewicht bei der Bestimmung der wasserlöslichen Salze lag. Von der Messstelle des Gesundheitsinspektorates wurden neun Proben gesammelt, die mittels einem Verfahren, das sich an dasjenige von Draftz (Kap. 3) anlehnt, untersucht wurden.

4.1.1.2. Staubbiederschlag

Zur Ermittlung von Staubbiederschlägen wird im Zusammenhang mit Grenzwertüberprüfungen in der BRD das Bergerhoff-Verfahren [101] eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Verfahren nach der in der Schweiz vorgeschlagenen Verfahrensweise [102] verwendet, die gleichwertige Resultate wie das deutsche Referenzverfahren liefert [103].

Die Probenahme erfolgte an der NABEL-Messstelle in Zürich. Das Probenahmegerät wurde so aufgestellt, dass sich die Oeffnung des Auffanggefässes 1.5 bis 2 m über Boden befand. In das Auffanggefäss wurde als Fungizid ein Stück Kupferdraht gelegt. Die Expositionsduer der Auffanggefässe betrug im Normalfall einen Monat (ausnahmsweise drei Monate). Nach der Exposition erfolgte die Aufarbeitung innerhalb von 14 Tagen. Grobe Verunreinigungen, beispielsweise Insekten oder Blätter, wurden über dem Auf-

fanggefäß mit deionisiertem Wasser abgespült und entfernt. Der Inhalt des Auffanggefäßes wurde anschliessend in einer Kapelle bei eingeschaltetem Abzug auf einem Wasserbad eingedampft. Danach wurden ca. 50 ml H₂O in das Auffanggefäß gegeben und die an den Wandungen haftenden Feststoffe mit einem Gummiwischer abgelöst und aufgerührt. Der Gefässinhalt wurde nun über ein Sieb mit ca. 0.6 mm Maschenweite in einen tarierten 500 ml-Schliffkolben gegossen. Das Auffanggefäß wurde mit H₂O nachgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls über das Sieb in den Eindampfkolben gegossen. Die vom Sieb zurückgehaltenen Partikeln wurden verworfen. Der Inhalt des Kolbens wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und anschliessend im Trockenschrank bei 120 °C während drei Stunden getrocknet. Nach dem Abkühlen und Konditionieren bei 20 bis 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 bis 55 % wurde der Kolben gewogen und anschliessend luftdicht verschlossen. Aus der Massenzunahme, der Auffangfläche und der Expositionszeit wurde der Staubniederschlag berechnet (mg/m²/d). Für die Untersuchungen wurden die Proben in jedem Fall zu Dreimonatsproben kombiniert, was insgesamt 12 Proben ergab. Die Dauer der Probenahmen erstreckte sich über die Zeit vom Dezember 1982 bis zum April 1984.

Im weiteren wurde das vom Deutschen Wetterdienst entwickelte Folienverfahren [104] für Probenahmen verwendet, das eine Weiterentwicklung des deutschen Haftfolien-Normverfahrens [105] darstellt. Eine mit einem witterungsbeständigen Kleber beschichtete transparente PVC-Folie macht nach der Exposition den niedergeschlagenen Staub einer direkten mikroskopischen Examination zugänglich. Das Foliengerät, das als Träger der Haftfolie an einem freistehenden Holzpfeiler montiert wird, ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Partikeln liegen dabei weitgehend in ihrer originalen Form vor, ohne durch Aufprall- oder Agglomerationseffekte verändert worden zu sein. Dadurch eignet sich dieses Verfahren insbesondere für die Suche nach spezifischen Luftfremdstoffen. Das gegen die Hauptwindrichtung geneigte Dach verhindert ein Aufprallen schwerer Regentropfen auf die Folie. Die ausgelegte Folie befindet sich in dem Foliengerät in einer Höhe von 1.5 m über dem Erdboden.

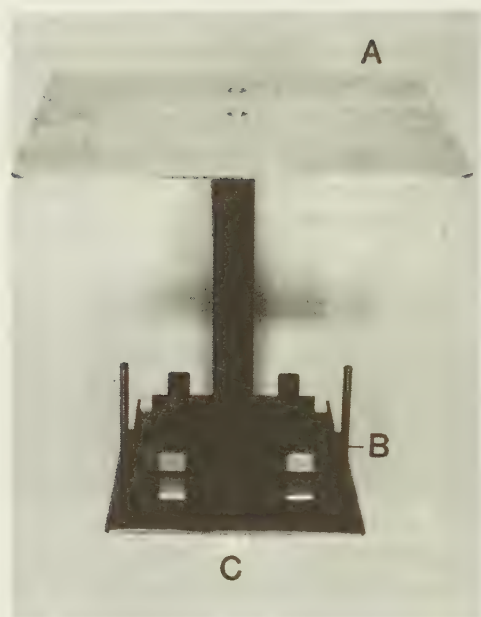


Fig. 3. Das Foliengerät des Deutschen Wetterdienstes. A: Schutzdach; B: Folie (6.5x6.5 cm); C: Träger zur Montage am Holzpfehl.

Im Programm des Deutschen Wetterdienstes wurde die Menge des deponierten Staubes durch Differenzwägung vor und nach der Exposition bestimmt. Dies war beim ersten Klebertyp mit Schwierigkeiten verbunden, da dieser jeweils etwas an Gewicht verlor. Dieser Umstand konnte mit einem neuen Kleber eliminiert werden, der jedoch im Rasterelektronenstrahl nicht mehr genügend stabil war. Um das Methodenspektrum nicht einschränken zu müssen, wurde darum in der vorliegenden Arbeit durchwegs mit der alten Folie gearbeitet, wobei auf Wägungen verzichtet wurde.

In Abweichung vom deutschen Verfahren betrug die Expositionszeit wie bei den Bergerhoff-Proben einen oder drei Monate. Die Probenahmen erfolgten am gleichen Ort wie diejenigen der Bergerhoff-Proben und erstreckten sich über den gleichen Zeitraum. Eine weitere Probenahme (vom 24. September bis zum 3. November 1983) wurde im Hauptbahnhof der Stadt Zürich, in der

Perronmitte von Gleis 10 auf zwei Metern Höhe durchgeführt. Insgesamt wurden 50 Folienproben gesammelt, die in eigens dazu konstruierten Schutzdosen staubfrei gelagert wurden.

Weiterhin wurden von Leuenberger in Dübendorf⁴⁾ Niederschlagsproben zur Bestimmung organischer Luftfremdstoffe gesammelt [106]. Schneeproben wurden gesammelt, indem vor einem Schneefall Glasplatten exponiert wurden, von denen ein Teil sofort nach dem Schneefall für die Untersuchung der Schneedeposition eingezogen wurde, während die anderen zur Untersuchung der Trockendeposition noch unterschiedlich lange weiter exponiert wurden. Nach der Exposition wurde der Schnee geschmolzen und durch Zellosenitratfilter (Sartorius SM 11307) oder Zelluloseacetatfilter (Sartorius SM 11007) mit 0.2 µm Porengrösse filtriert. Ebenso wurden mit einem Pankow-Regensammler [107] Regenproben gesammelt, die auf gleiche Weise filtriert wurden. Drei dieser Schneeproben (frisch gefallener Schnee vom 3./4. 1. 85 sowie nach Trockendepositionszeiten von 8 bzw. 14 Tagen) und zwei der Regenproben (vom 1. 3. 85) wurden auch mikroskopisch untersucht.

4.1.2. Emissionsproben

Für Emissionsmessungen an kleineren stationären und mobilen Quellen wurde ein Filterkopfgerät (Koneth, Bülach) eingesetzt, das für die Rauchgasprüfung bei Oelfeuerungen verwendet wird. Mit diesem Gerät wird normalerweise die Schwärzung eines Papierfilters nach einem normierten Probenahmeverfahren gemessen, mit der die Einstellung der Feuerungsanlage überprüft werden kann. Die Abgase wurden durch eine Düse mit 5.5 mm Durchmesser und einen Wärmeaustauscher gesaugt und die Partikeln auf einem Quarzfilter (Whatman QM-A) abgeschieden; der Radius der beschlagenen Filterfläche betrug 25 mm. Nach dem Filter passierte der Gasstrom eine Trocknungshülse

⁴⁾ Offenes Gelände in stark besiedelter Region, mit Industrie, dichtem Strassennetz und Autobahn [24].

und ein Rotameter. Die Flussrate betrug im Normalfall 5 l/min. Einige Proben wurden auch auf Polycarbonat-Kernporenfiltern (Nuclepore, 0.2 µm Porengrösse) abgeschieden.

Als weiteres Standardverfahren wurde für Probenahmen auch eine einfache Handpumpe (Bacharach-Pumpe) verwendet, mit der durch zehnmaliges Pumpen 10 l Luft durch ein Filter gesaugt wurde.

Die Schwärzung des Filters wird bei beiden Standardverfahren mittels Densitometrie oder einer Vergleichsskala bestimmt und als Bacharach-Russzahl ausgedrückt [108]. Dabei besteht ein quantitativer Zusammenhang zwischen dieser Schwärzung und der Russkonzentration in µg/m³ [109].

Für Emissionsmessungen an industriellen Feuerungen (Kehrichtverbrennungsanlagen, Schwerölfeuerung) wurde ein Filterkopfgerät gemäss den Empfehlungen des Bundesamtes für Umweltschutz eingesetzt [110]. Die Abgase wurden durch eine Düse von 7 bis 27 mm Durchmesser und anschliessend durch eine mit Quarzwatte gestopfte Hülse gesaugt. Nach der Hülse passierte der Gasstrom eine Trocknungshülse und eine Gasuhr mit vorgeschaltetem Rotameter. Die Flussrate betrug zwischen 20 und 40 l/min. Eine isokinetische Probenahme wurde durch Wahl des geeigneten Düsendurchmessers gewährleistet.

Daneben wurden auch Bulk-Proben aus Zyklonabscheidern bei je einer Schweröl- und einer Kohlefeuerung sowie aus dem Elektrofilter einer Kehrichtverbrennungsanlage untersucht.

Um emittierte Partikeln auch direkt, ohne weitere Präparationsschritte mikroskopisch untersuchen zu können, wurde im weiteren auch ein einfaches Impaktionssystem verwendet, indem die oben beschriebene PVC-Haftfolie mit einem Leimspray (Spray Mount, 3M) auf einen Aluminiumblock geklebt wurde, der dann in den Abgasstrom gehalten wurde (Fig. 4).

Dieses System erlaubte auch bei einer Abgastemperatur von 260 °C eine Exposition von einer Minute Dauer, ohne dass die Folie beschädigt wurde. Es wurde bei mehreren Quellen eingesetzt, doch liess sich damit während dieser doch recht kurzen Probenahmedauer nur bei hohen Staubbelastungen wie beispielsweise einer Kehrichtverbrennungsanlage eine repräsentative Auswahl von Partikeln gewinnen.

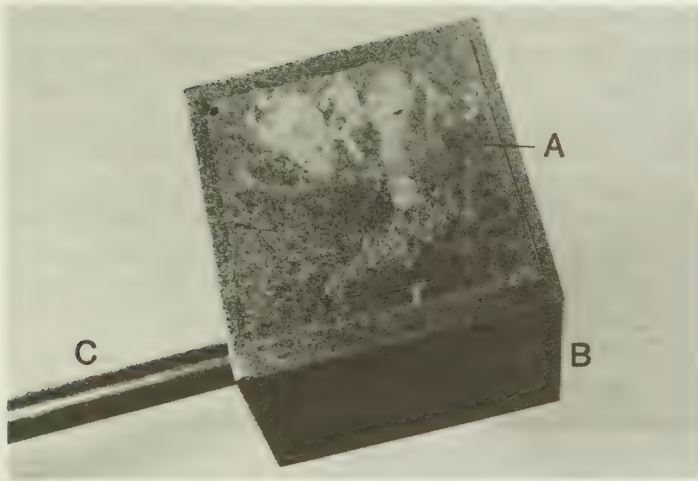


Fig. 4. PVC-Haftfolie, als Impaktor verwendet, nach einminütiger Exposition im Kamin einer Kehrichtverbrennungsanlage bei 260 °C. A: Folie (6.5x6.5 cm); B: Aluminiumblock; C: Stativstange als Halterung.

Folgende Emissionsstäube wurden in die Untersuchung einbezogen:

- Hausfeuerungen:

Oelfeuerung

Holzfeuerung (Cheminée)

Kohlefeuerung

Gasfeuerung

- Mobile Quellen:

Dieselfahrzeug

Personenwagen mit Ottomotor

- Industrielle Feuerungen:

Schwerölfеuerung

Kohlefeuerung

Kehrichtverbrennungsanlage

Die Proben der Oelfeuerung wurden den Abgasen von fünf verschiedenen Feuerungssystemen (Ein- und Mehrfamilienhäuser) entnommen. Als Brennstoff wurde bei allen Versuchen handelsübliches Heizöl der Qualität extra-leicht verwendet.

Die Erhebung der Holzfeuerungsproben erfolgte an zwei Cheminées, wobei im einen Fall die Abgase nach einer Verdünnungsstrecke von 4 m, im andern Fall direkt über der Flamme filtriert wurden. Bei der ersten Probenahmeseerie wurden gleichzeitig auch die Konzentrationen von CO und CO₂ sowie die Temperatur im Abgasstrom registriert⁵⁾. Als Brennstoff diente im ersten Fall Tannenholz, im zweiten Fall Buchenholz, wobei bei jeder Messung der Ofen mit ca. 5 kg Holz beschickt wurde.

Die Proben der Kohlefeuerung stammen aus einer neuartigen Anlage mit automatischer Kohlenachführung (Carbomatic, Nennleistung 23 kW); als Brennstoff wurde Anthrazit-Kohle eingesetzt.

Die Proben des Dieselmotors wurden bei zwei Stationärmotoren (Mercedes OM 314, Saugmotor, 3.78 l, und Mercedes OM 617, Comprex-Diesel, 3 l) bei je vier verschiedenen Belastungen bzw. Drehzahlen gewonnen.

Die Probenahmen des Ottomotors (Honda Civic, 1342 cm³) wurden auf der Rolle während eines amerikanischen FTP-Zyklus von 23 Minuten Dauer (Federal Test Procedure, auch als US-72-Zyklus bezeichnet, vgl. Fig. 5) sowie bei vier verschiedenen Stationärgeschwindigkeiten (50, 80, 100 und 120 km/h) durchgeführt.

Die Probe der Gasfeuerung wurde der Gasheizung eines Mehrfamilienhauses entnommen.

Im weiteren wurden bei zwei Schwerölfeuerungen, einer industriellen Kohlefeuerung und zwei Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) Proben gesammelt.

Die Anzahl der untersuchten Quellentypen sowie die Anzahl und Dauer der Probenahmen sind in Tab. 6 und 7 dargestellt.

⁵⁾ Diese Messung wurde von A. Herrmann, EMPA Dübendorf durchgeführt.

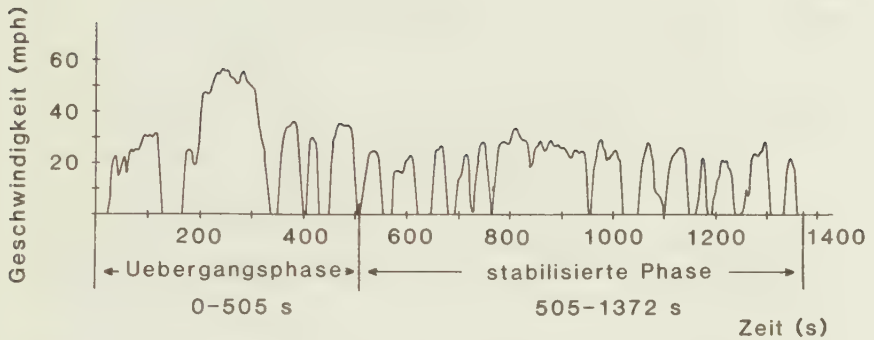


Fig. 5. Der US-72-Zyklus (nach [111]). Zykluslänge: 7.5 Meilen; Zyklusdauer: 1372 s.

Tab. 6. Daten zur Probenahme bei den untersuchten Hausfeuerungen und mobilen Quellen.

Quellentyp 1)	Quellenanzahl		Probenanzahl		Probenahmedauer (min)	
	Filter	Impaktor	Filter	Impaktor	Filter	Impaktor
Oelfeuerung	3	2	5	6	1-70	2-60
Holzfeuerung	2	1	5	2	1-10	4-15
Kohlefeuerung	1	0	3	0	15-80	-
Gasfeuerung	0	1	0	1	-	100
Dieselmotor	2	2	16	5	1	0.3-1
Ottomotor	1	3	6	3	2-23	1

1) Technische Beschreibung der Quellen vgl. p. 36.

Tab. 7. Daten zur Probenahme bei den untersuchten industriellen Feuerungen.

Quellentyp	Quellenanzahl	Probenanzahl 1)			Probenahmedauer (min)		
		H	I	Z/E	H	I	Z/E
Ind. Schwerölf.	2	1	0	1	25	-	*
Ind. Kohlefeuerung	1	0	0	1	-	-	*
KVA	2	**	3	1	**	1	*

1) Bedeutung der Abkürzungen: H: Quarzhülse; I: Impaktor; Z/E: Zyklonabscheider bzw. Elektrofilter.

* Sammelproben

** Sammelprobe vom 20. 12. 79 bis 11. 3. 80

4.2. Analytische Verfahren zur Merkmalserhebung

In Tab. 8 ist das eingesetzte Methodenspektrum mit den ermittelten Merkmalen dargestellt. Die einzelnen Bereiche sollen im folgenden näher erläutert werden.

4.2.1. Probenaufteilung

Die gewonnenen Proben (Filter, Impaktionsfolien, Quarzhülsen und Bulkproben auf der Emissionsseite, Filter, Folien und Bergerhoffproben auf der Immissionsseite) wurden wie folgt für die verschiedenen Untersuchungen aufgeteilt: Bei Haftfolien wurde ein repräsentativer Teil mit einer Schere ausgeschnitten, während dies bei Filtern mit einem Skalpell oder einer Stanzvorrichtung (P. Kundert, Zürich) geschah. Bei den Quarzhülsen wurden die interessierenden Teilchen durch Entnahme eines beladenen Teils der Quarzwatte und vorsichtiges Klopfen auf einen Objektträger gebracht. Bei Bergerhoff- wie bei den übrigen Bulkproben wurde mit einem Spatel ein möglichst repräsentativer Teil entnommen.

Tab. 8. Methodenspektrum und Merkmale.

Methode	M	L	I	E	V	K	O	B
Lichtmikroskopie	x	x			x	x	x	
Rasterelektronenmikroskopie	x			x				
Transmissionselektronenmikroskopie	x		x					
Röntgendiffraktion					x			
Photoelektronenspektroskopie				x	x	x		
Plasmaveraschung						x	x	
Thermoanalyse					x	x	x	
Ionenchromatographie					x			
Inversvoltammetrie				x				
Gaschromatographie								x

Bedeutung der Merkmalsabkürzungen: M: Morphologie; L: Lichtoptische Merkmale; I: Innerer Aufbau; E: Elemente; V: Verbindungen; K: Kohlenstoff; O: Oxidierbarkeit; B: Organische Verbindungen.

Um bei High-Volume-Filtern einen exakten Flächenanteil zu erhalten, wurden sie nach folgendem Verfahren in äquivalente Sechzehntel unterteilt: Ein Aufteilungsmuster wurde auf Millimeterpapier gezeichnet und auf die hintere Seite einer Glasplatte geklebt (Fig. 6). Die HiVol-Filter wurden zusammengefasst (bestaubte Seiten gegeneinander) und auf der Glasplatte mit Skalpell und Massstab in 16 gleiche Teile zerschnitten. Dieses Verfahren ergab sehr gut reproduzierbare Filterflächen: Bei der Bestimmung von Nitrat und Sulfat aller 16 Teile eines Filters mittels Ionenchromatographie resultierte eine Standardabweichung von je etwa 2 %.

Hingegen war die radiale Verteilung auf dem Filter nicht homogen: Am Rand waren mehr grössere Teilchen zu finden als im Zentrum. Dies äusserte sich auch bei den röntgendiffraktometrischen Befunden: Die Peakhöhen für Quarz differierten beispielsweise bei verschiedenen Flächen des gleichen Filters bis

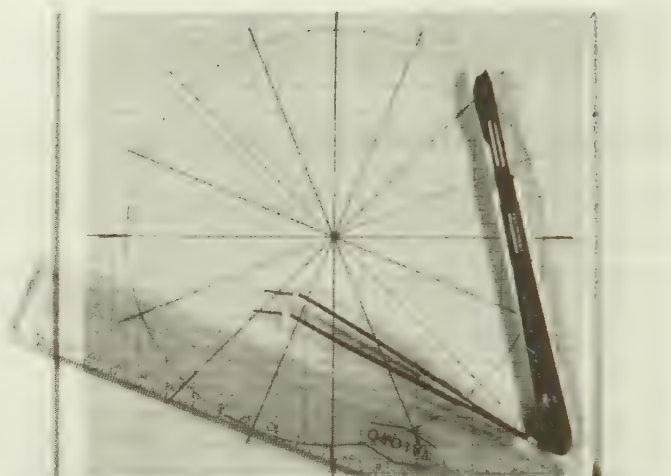


Fig. 6. Aufteilung von High-Volume-Filtern.

zu einem Faktor Zwei. Damit war bei der mikroskopischen Examination der Filter eine Mittelung aus mindestens zwei Flächen oder eine Normierung notwendig.

4.2.2. Lichtmikroskopie

Der grösste Teil dieser Untersuchungen erfolgte an einem Reichert-Mikroskop (Zetopan) mit Durchlicht- und Auflicht-Einrichtung. Für die Brechungsindexbestimmung mittels der Technik des Dispersion-Stainings (s. unten) wurde ein Olympus-Mikroskop (VanoX) benutzt. Das Bildanalyse-System ASBA (Kap. 4.2.3) wurde in Kombination mit einem Wild+Leitz-Gerät (Dialux 22) eingesetzt. Bei allen Systemen wurde Köhler-Beleuchtung verwendet, wobei bei den Geräten von Reichert und Wild+Leitz eine 12 V-Lampe und beim Olympus-Mikroskop eine 6 V-Lampe mit LBD-Filter zum Einsatz kam. Mikrophotographien wurden am Reichert- und am Olympus-Mikroskop mittels eines Kunstlichtfilms (Kodak, 160 Asa) aufgenommen. Ausser bei der Technik des Dispersion-Stainings, bei der der Analysator entfernt wurde,

wurde meist mit polarisiertem Licht gearbeitet, wobei der Analysator generell um 10 bis 15 ° aus der vertikalen Position herausgedreht wurde. Diese Einstellung, die von McCrone empfohlen wird [16], erlaubte eine gleichzeitige Abbildung von doppelbrechenden, nicht-doppelbrechenden und opaken Partikeln.

a) Probenvorbereitung

Alle Proben ausser den Filtern konnten sofort nach der Präparation in Immersionsöl lichtmikroskopisch untersucht werden, während die Filter vorher transparent gemacht werden mussten. Dies wurde durch Immersion in eine Flüssigkeit mit dem gleichen Brechungsindex wie das Filtermaterial bewerkstelligt. In Tab. 9 sind die verwendeten Immersionsmittel für verschiedene Filtermaterialien dargestellt.

Tab. 9. Daten zur Filterklärung.

Filtermaterial	Brechungsindex	Immersionsmittel	Referenz
Glasfaser	1.51	Immersionsöl $n_D=1.515$ (FLUKA)	[112]
Quarzfaser	1.54-1.55	Immersionsöl $n_D=1.515$ (FLUKA)	[16]
Zellulosenitrat	1.50-1.51	Immersionsöl $n_D=1.515$ (FLUKA)	[113]
Zelluloseacetat	1.47	Paraffinöl $n_D=1.480$ (FLUKA)	[113]
Polycarbonat	1.584, 1.616 (doppelbrechend)	Immersionsöl $n_D=1.515$ (FLUKA)*	[114]

* Zeigen wegen ihrer geringen Dicke (10 µm) auch mit Immersionsöl genügend Transparenz.

Bei den HiVol-Filtern wurde wie folgt vorgegangen: ca. 10 Tropfen Immersionsöl wurden auf einen Glas-Objektträger gegeben und das HiVol-Filterstück

darauf gelegt. In diesem Zustand wurde das Filter mehrere Stunden, meist über Nacht, an einem staubfreien Ort gelagert, damit die in der Probe vorhandene Luft vollständig entweichen konnte. Anschliessend wurde ein Deckglas von 0.17 mm Dicke [89] darauf abgesenkt.

In vielen Fällen mussten Einzelteilchen transportiert werden. Dies wurde mit einer in einem leichten Halter eingespannten Wolfram-Nadel durchgeführt. Spitze Nadeln wurden zu diesem Zweck teilweise aus einem Stück Wolfram-Draht durch Behandlung mit NaNO_2 [16] selbst hergestellt und teilweise samt Halter bei McCrone Accessories and Components, Chicago Ill., USA bezogen.

b) Bestimmung der Grösse

Im Zusammenhang mit der Bildanalyse erfolgte die Grössenbestimmung nach Eichung des Gesichtsfeldes mit einem Objektmikrometer automatisch. Beim Reichert-Mikroskop wurde die Grösse der Teilchen durch visuellen Vergleich mit dem britischen Standard-Strichgitter ermittelt [115]. Es ist in Fig. 7 abgebildet.

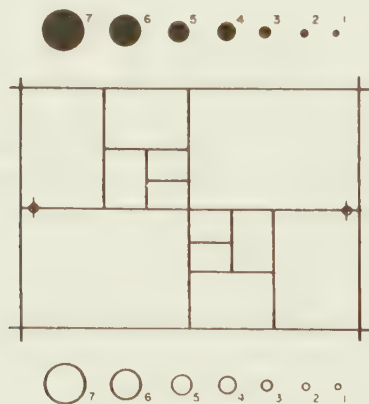


Fig. 7. Das britische Standard-Strichgitter.

Die einzelnen Kreise wurden für drei Objektivvergrößerungen (4x, 10x und 40x) mit einem Objektmikrometer geeicht. Die Durchmesser der Kreise sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10. Kreisdurchmesser des britischen Standard-Strichgitters.

Objektiv	Kreisdurchmesser (µm)						
	1	2	3	4	5	6	7
4x	27.5	38.9	55.0	77.8	110	156	220
10x	11.5	16.3	23.0	32.5	46.0	65.0	92.0
40x	2.9	4.1	5.8	8.1	11.5	16.3	23.0

Diese Kreise wurden in einzelne Größenklassen zusammengefasst, wobei der geometrische Mittelwert verwendet wurde. Aus den projizierten Durchmessern wurden unter der Annahme, dass sphärische Partikeln vorliegen, mit Gleichung (5) die entsprechenden Volumina berechnet [116,117].

$$(5) V = (1/6) \cdot \pi d^3$$

Die Einteilung in diese Größenklassen ist in Tab. 11 dargestellt.

Die berechneten Volumina wurden mit der Dichte in Massen umgerechnet und mittels der Anzahl und der Grösse der untersuchten Flächen, der Filterfläche und dem durchgesaugten Luftvolumen in µg/m³ ausgedrückt. Dabei zeigte sich, dass mit dieser Auszählmethode immer zu hohe Konzentrationen resultierten, was auch bereits von Draftz festgestellt worden war [112]. Die mittels Auszählung ermittelten Konzentrationen wurden darum mit Hilfe der Gewichts-differenzen bei der Plasmaveraschung normiert.

Tab. 11. Uebersicht über die gebildeten Grössenklassen.

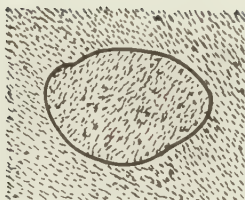
Klasse	Objektiv	Kreisnr	Bereich(μm)	Mittelwert(μm)	Volumen (μm^3)
A	40x	≤ 1	0.2-2.9	0.76	0.230
B	40x	1-3	2.9-5.8	4.1	36.09
C	40x	3-5	5.8-11.5	8.1	278.3
D	10x	1-3	11.5-23.0	16.3	2268
E	10x	3-5	23.0-46.0	32.5	17974
F	10x	5-7	46.0-92.0	65.5	$1.438 \cdot 10^5$
G	4x	5-6	110-156	131.0	$1.177 \cdot 10^6$

c) Bestimmung des Brechungsindexes

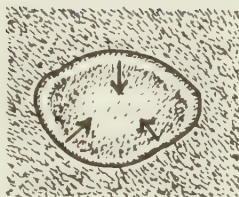
Bei der Identifikation unbekannter Partikeln waren der bzw. die Brechungsindices wichtige Merkmale. Er wurde bestimmt, indem die Partikeln in verschiedene Immersionsmittel mit bekanntem Brechungsindex eingetaucht wurden: wenn die Partikeln unsichtbar wurden, stimmten die Brechungsindices von Festkörper (in der Ebene, die durch den Polarisator festgelegt ist) und Flüssigkeit überein [89]. Diese bestimmten Indices wurden mit den Literaturdaten verglichen [16,118].

Bei der Suche nach den richtigen Brechungsindices wurde die Methode der Becke-Linie eingesetzt [16,89].

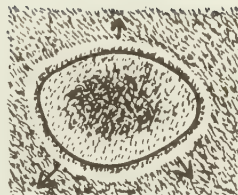
Diese ist als helle Linie beim Rand der Partikelgrenze sichtbar, die sich bei Aenderung des Fokus senkrecht zur Partikelgrenze verschiebt. Die Becke-Linie wandert zum Medium mit dem höheren Brechungsindex, wenn, ausgehend von der fokussierten Probe, der Objektisch gesenkt bzw. das Objektiv gehoben wird, oder allgemein, wenn der Abstand zwischen dem Objekt und dem Objektiv vergrössert wird (Fig. 8).



Objekt im Fokus



Objekttisch leicht abgesenkt, Brechungsindex des Objekts grösser als derjenige des Mediums. Die Becke-Linie wandert zum hellen Zentrum.



Objekttisch leicht abgesenkt, Brechungsindex des Objekts kleiner als derjenige des Mediums. Die Becke-Linie wandert vom dunklen Zentrum weg.

Fig. 8. Die Becke-Linie (nach [89]).

Dabei wurde das Objekt durch Schliessen der Irisblende am Kondensor mit einem engen Konus von axialem Licht beleuchtet und eine möglichst hohe Objektivvergrößerung verwendet.

Wo keine freie Wahl des Immersionsmittels möglich war (beispielsweise auf HiVol-Filtern), wurde neben der Becke-Linie der Kontrast in der entsprechenden Einbettung als zusätzliches Indiz für den Brechungsindex verwendet.

d) Dispersion-Staining

Im weitem wurde zur Partikelidentifikation auch das Verfahren des Dispersion-Stainings [16,89] angewandt. Es beruht auf der unterschiedlichen Dispersion der Brechungsindices von Teilchen und der Immersionsflüssigkeit. Mit einem speziellen Objektiv (McCrone Accessories and Components, Chicago Ill., USA), das Teile des üblichen Lichtstrahles ausblendet, wurden an den Rändern der untersuchten Partikeln Farben sichtbar gemacht, die beim Einsatz von Immersionsmitteln mit hoher Dispersion auftraten. Dabei wurden Flüssigkeiten im Brechungsindexbereich von 1.50 bis 1.80 in Inkrementen von 0.01 (McCrone Accessories and Components, Chicago Ill., USA) verwendet.

Diese Methode, die bereits 1962 zur Untersuchung von Staubbiederschlägen eingesetzt wurde [119], hat eine spezielle Bedeutung bei der Identifikation von Asbestfasern [120].

Damit diese Farben auftreten, müssen Teilchen und Immersionsflüssigkeit verschiedene Dispersionskurven aufweisen, die sich im Bereich des sichtbaren Lichtes scharf schneiden (Fig. 9).

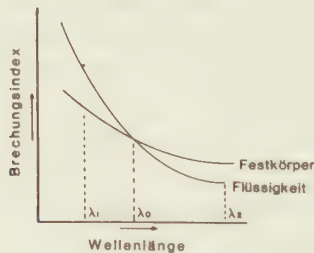


Fig. 9. Dispersionskurven für Teilchen und Flüssigkeit; Uebereinstimmung der Brechungsindices bei λ_0 .

Licht dieser Wellenlänge λ_0 passiert damit das Teilchen ungebrochen, während Licht jeder anderen Wellenlänge, das nicht senkrecht auf eine Fläche auftritt, gebrochen wird.

Das Spezialobjektiv enthält in der hinteren Brennebene verschiedene Blenden, die nur bestimmte Lichtanteile durchlassen. Bei Verwendung einer Ringblende (engl. annular stop, a.s.) wurde die Farbe der entsprechenden Wellenlänge λ_0 sichtbar, während mit einer Zentralblende (engl. central stop, c.s.) die zu λ_0 komplementäre Farbe erschien. Um möglichst axiales Licht zu erhalten, musste die Kondensorblende fast ganz geschlossen werden. Dies erhöhte zwar die Schärfentiefe, gleichzeitig wurde aber die Auflösung drastisch schlechter, so dass insbesondere Bilder mit Ringblende sehr flau erschienen (Fig. 10).

Das richtige Schliessen der Kondensorblende wurde ebenso wie die richtige Zentrierung der Ring- oder Zentralblende durch Entfernen eines Okulars kontrolliert, da an diesem Mikroskop keine Bertrand-Linse eingebaut war.

Die Leuchtfeldblende wurde wie immer so eingestellt, dass die ausgeleuchtete Fläche nur geringfügig grösser war als das im Okular beobachtbare Objektfeld, um eine unerwünschte Kontrastverminderung durch Streulicht zu verhindern.

Einige Beispiele zu dieser Technik sind in Fig. 10, A-E abgebildet.

e) Weitere mikroskopisch bestimmbare Merkmale

Bei doppelbrechenden Partikeln wurden so viele Hauptbrechungsindices wie möglich sowie durch die Untersuchung der auftretenden Interferenzfarben die Retardation bestimmt. Daraus wurde mit der abgeschätzten Dicke der Teilchen und der Michel-Lévy-Karte [89] die Doppelbrechung bestimmt und ebenfalls mit den Literaturdaten verglichen [16,118].

Ein weiteres sehr wichtiges Merkmal war die Morphologie. In vielen Fällen genügte sie allein zur Identifikation von Partikeln. In Kap. 6 sind beispielsweise verschiedene in Immissionsproben auftretende Objekte dargestellt, die alle Kohlenstoff als Hauptkomponente enthalten (Fig. 47).

Mit einem weiteren, sehr einfachen Test liessen sich nicht-magnetische und magnetische Partikeln unterscheiden: eine Probe wurde unter dem Mikroskop beobachtet, während ein kleiner Stabmagnet möglichst nahe beim Objekt um das Objektiv herum bewegt wurde. Dies führte dazu, dass magnetische Par-

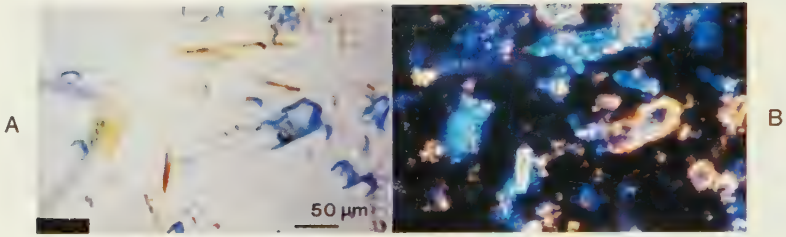


Fig. 10, A und B. Gemisch von Gips und Quarz, $n_D=1.53$. A: a.s.; Quarz blau, Gips gelb. B: c.s.; komplementäre Farben; (ohne Polarisator).

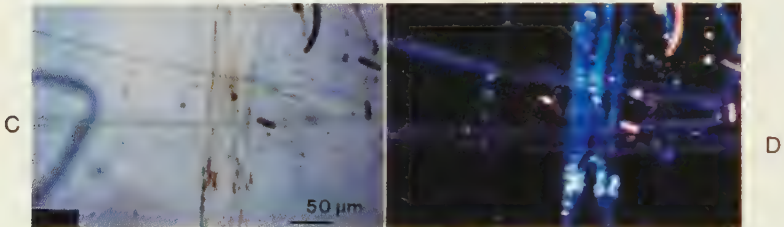


Fig. 10, C und D. Chrysotil-Asbest, $n_D=1.55$. Ebene des Polarisators: horizontal. Da die Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Faserdimension leicht verschieden sind, ergeben sich verschiedene Farben. C: a.s.; D: c.s.

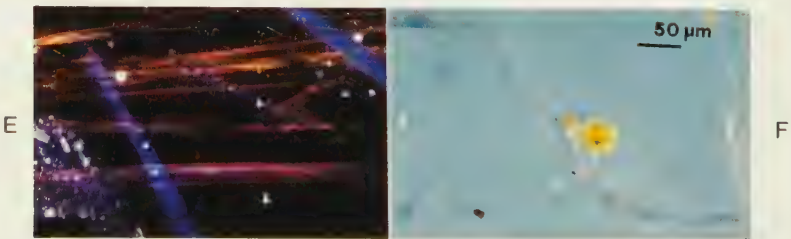


Fig. 10, E und F. E: Amosit-Asbest in $n_D=1.68$, Polarisator horizontal; c.s. Wiederum verschiedene Farben der beiden Faserrichtungen wegen unterschiedlichen Brechungsindizes.

F: Mikrochemischer Nachweis von Blei (s. unten).

(Die Dunkelfeldaufnahmen weisen den gleichen Massstab wie die übrigen Aufnahmen auf.)

tikeln begannen, sich im Rhythmus der Magnetbewegung zu drehen. Diese Methode eignete sich insbesondere zur Unterscheidung von Magnetit und Maghämīt von ähnlichen Partikeln (beispielsweise Graphit bzw. Hämatit) und wurde auch bei der Untersuchung von antiken Malereien mit Erfolg angewendet [121].

f) Mikrochemische Methoden

Mit Hilfe des Lichtmikroskops wurden auch chemische Reaktionen im Mikromassstab durchgeführt [122,123]. Dabei wurde die unbekannte Verbindung in Lösung gebracht und dann mit einem spezifischen Reagens ein schwerlösliches Produkt gebildet, das vielfach eine sehr charakteristische Morphologie aufwies.

Diese Methode wurde zum chemischen Nachweis von Blei in Emissionsproben verwendet; für Immissionsproben hingegen war sie zu wenig empfindlich. Ein Beispiel für einen solchen Bleinachweis ist in Fig. 10 F dargestellt.

Auf Haftfolien konnten diese Nachweise direkt durchgeführt werden, während bei Proben auf Filtern die entsprechenden Partikeln von der Matrix entfernt werden mussten.

4.2.3. Bildanalyse

Für Untersuchungen der Grössenverteilung von Emissionsproben und von Graphitpartikeln in Immissionsproben wurde ein automatisches Bildanalyse-system (ASBA, Wild+Leitz) eingesetzt. Ueber eine Videokamera wurde das Bild, aufgelöst in 256·256 Bit (Pixel) mit je 256 Graustufen, digitalisiert. Anschliessend erfolgte eine densitometrische Vermessung der Teilchen in einem frei wählbaren Grauwertbereich. Neben der Teilchengrösse wurden gleichzeitig der Umfang sowie vier Partikeldurchmesser registriert.

Die registrierten Partikeln konnten auf einem Matrixdrucker dargestellt werden; Fig. 11 zeigt eine typische derartige Darstellung.



Fig. 11. Graphitpartikeln einer Immissionsprobe, dargestellt auf dem Matrixdrucker des ASBA-Systems.

Die Daten wurden anschliessend auf Disketten eines kompatiblen Kleinrechners (Olivetti, M 21) transferiert und von da in ein Grossrechensystem (IBM System 3083) eingelesen.

4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein manuelles System verwendet, das sich aus einem Cambridge Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan S4) und einem energiedispersiven Röntgenanalysegerät (EDAX 707) zusammensetzte. Die akkumulierten EDAX-Spektren wurden mit einer Polaroidkamera direkt ab dem Bildschirm registriert. Da wegen des Auftretens zahlreicher Phänomene vom Auftreffen des Elektronenstrahls bis zur Registrierung der Röntgenstrahlung [90] die Fläche eines Peaks nicht oder nur bedingt ein Mass für die Konzentration des entsprechenden Elementes darstellt, wurde auf eine quantitative Auswertung der Peakflächen verzichtet.

Zur Sicherstellung einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit an der Probenoberfläche wurden die Proben mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff (20-25 nm) beschichtet. Auf die Bedampfung mit Gold, die prinzipiell für morphologische Zwecke geeigneter gewesen wäre, wurde verzichtet, da die durch Röntgenfluoreszenz entstehenden Goldlinien die Bestimmung anderer elementspezifischer Linien empfindlich stören.

Bulk-Proben wurden mittels Doppelschotch auf die 13 mm Durchmesser aufweisenden Probenträger aufgebracht, während Folienstücke mittels Leitsilber aufgeklebt wurden. Bei sämtlichen Filtern wurde für das Aufkleben Leitkohlenstoff nach Göcke verwendet, da bei diesen Proben Leitsilber durch die Kapillarwirkung der Poren an die Oberfläche gelangt und dort mit der Röntgenfluoreszenz anderer Elemente interferiert. Verschiedene Merkmale, die im Lichtmikroskop auf einfache Art und Weise bestimmbar waren, wie z.B. Farbe, Doppelbrechung etc. liessen sich mit dem REM nicht ermitteln. Aus diesem Grund wurde vielfach ein Teilchen nach der lichtoptischen Charakterisierung mit einer spitzen Wolfram-Nadel [16] aufgenommen und für das REM präpariert. Damit war es möglich, die optischen Eigenschaften mit dem Elementspektrum zu koppeln, was insbesondere bei der Charakterisierung von neuen, unbekannten Partikeln von Vorteil war.

4.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und insbesondere das Hochauflösungselektronenmikroskop wurde bisher nur vereinzelt zur Untersuchung von Emissions- und Immissionsproben eingesetzt. Eine Ausnahme bilden hier die Emissionen von Dieselfahrzeugen, über die eine ganze Reihe derartiger Publikationen vorliegt [124,125], wobei insbesondere Grössenverteilungen, Agglomerationsformen sowie der innere Aufbau dieser Partikeln untersucht wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden Partikeln aus Emissionsproben sowie Russ- und Graphitpartikeln aus Immissionsproben mittels Ultraschall in H_2O suspendiert und auf Kohle-Lochfolien von 2.3 mm Durchmesser präpariert. Die Untersuchung erfolgte an einem Transmissionselektronenmikroskop mit Hochauflösung (200 CX, JEOL, Japan).

4.2.6. Ionenchromatographie

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Salze wurde die Ionenchromatographie (IC) eingesetzt. Dieses nachweisstarke Verfahren lieferte die Möglichkeit, mit einer kleinen Probenmenge in einem Durchgang mehrere Ionen zu detektieren [126]. Während die Ionenchromatographie für Anionen bereits ihren festen Platz in der Analytik gefunden hat [127], ist die Kationenchromatographie noch weniger verbreitet. Zur Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat liegt seit kurzem auch der Entwurf einer VDI-Richtlinie vor, der sich allerdings auf das sogenannte Zweisäulensystem beschränkt [58].

In der vorliegenden Arbeit wurde die IC verwendet für die Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Sulfit und Sulfat in Emissionsproben und von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Ammonium, Kalium und Natrium in Immissionsproben. Das Verfahren, das teilweise speziell für diese Untersuchungen ausgearbeitet wurde, wird nachstehend beschrieben.

Es wurde das sogenannte Einsäulenverfahren (engl. non-suppressed ion chromatography) angewendet. Das ionenchromatographische System bestand aus folgenden Elementen: Eluentenvorratsgefäß, HPLC-Pumpe (Altex 110A), Pulsdämpfer (A. Portmann, Basel), Manometer, Autosampler (Spark Holland Sp 125 fix) mit einer Probenschlaufe von 100 oder 200 µl, Vorsäule, analytische Säule, Leitfähigkeitsdetektor (Wescan 213A) sowie Integrator (Spectraphysics SP 4270). Das Eluentenvorratsgefäß wurde auf 20.0 ± 0.05 °C thermostatisiert; die Entgasung des Eluenten erfolgte durch Durchblasen von Helium. Für die Anionen- wie für die Kationenchromatographie wurden im Normalfall Säulen auf Silikagel-Basis verwendet. Vorsäule, analytische Säule und Detektor befanden sich in einer mit Polystyrol ausgekleideten Box, um kurzzeitige Temperaturschwankungen zu eliminieren. Die spezifischen experimentellen Parameter zur Bestimmung von Anionen und Kationen sind in Tab. 12 dargestellt.

Für die Anionenchromatographie wurde ein Eluenskonzentrat mit pH 4.1 hergestellt, indem 24.508 g Kaliumhydrogenphthalat (KHP) in 500 ml H₂O gelöst wurden. Dieses Konzentrat wurde in Portionen von 50 ml bei -20 °C aufbe-

Tab. 12. Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Anionen, Kationen und Sulfid.

	Anionen	Kationen	Sulfid
Säule	Wescan High Speed 269-013 100x4.6 mm	Wescan 269-004 250x4.6 mm	Wescan 269-006 250x4.6 mm
Eluens	4.0 mM KHP, pH 3.6	3.0 mM HNO ₃ pH 2.5	1 mM H ₂ SO ₄ pH 2.7
Flussrate	2.0 ml/min	1.0 ml/min	0.6 ml/min

wahrt. Um ein Eluens mit pH 3.6 zu erhalten, wurde eine dieser Portionen mit 50 ml 21.6 mM Phthalsäure versetzt und auf genau 3 l verdünnt. Ein Eluens mit pH 4.1 wurde durch Verdünnung des Konzentrats auf 3 l, ohne weitere Zugaben, hergestellt. Ein pH von 4.6 wurde durch Zugabe von NH₃ (NH₃ konz., 1:1 verdünnt mit H₂O) erreicht.

Für die Kationenchromatographie wurden 15 ml einer 1.0 M HNO₃ auf genau 5 l verdünnt, was eine 3.0 mM HNO₃ mit pH 2.5 ergab.

Auf diese Art und Weise war es möglich, über längere Zeit mit exakt dem gleichen Eluens zu arbeiten.

Die pH-Kontrolle wurde jeweils ex situ durchgeführt, um eine Kontamination des Eluenten mit Chlorid zu vermeiden. Eine derartige Kontamination führt zu negativen Peaks bei chloridfreien Proben und damit auch zu falschen Chloridbestimmungen [128].

Bei Sulfid-Bestimmungen wurden der Analysenlösung 0.1 % Glycerin beigegeben, um das Sulfid zu stabilisieren. Dabei erwiesen sich die sonst vorteilhaften Silikagel-Säulen als nicht geeignet, da diese nur in einem pH-Bereich von 2 bis 6 verwendet werden können. In diesem pH-Bereich liegt Sulfid als Hydrogensulfid bzw. als einwertiger Sulfidkomplex vor (der pK_{a2} von H₂SO₃ beträgt 7.2 [129]) und interferiert stark mit Chlorid. Da kein elektrochemischer Detektor zur Verfügung stand und auch bei Verwendung einer Harz-

säule und einem pH von 8 bis 11 keine Sulfitbestimmung möglich war, wurde eine Anionen-Ausschlusssäule eingesetzt, wobei 1 mM H_2SO_4 als Eluens diente. Damit liessen sich Sulfit-Konzentrationen bis 0.1 ppm ohne Interferenzen bestimmen.

Fig. 12 und 13 zeigen Eichkurven für die Anionen- und Kationenbestimmung, Fig. 14 die separate Eichkurve für Sulfit. Bedingungen wie in Tab. 12.

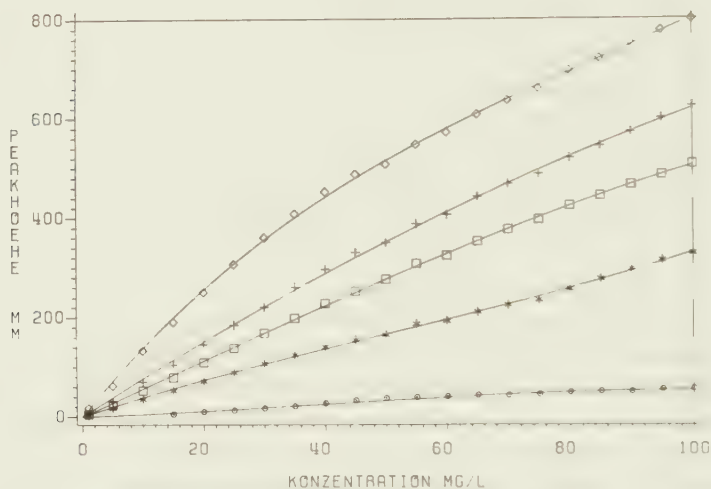


Fig. 12. Eichkurve für H_2PO_4^- (●), Cl^- (◇), NO_2^- (+), NO_3^- (□) und SO_4^{2-} (*). pH 3.9.

Wie daraus ersichtlich ist, erstreckt sich bei den Anionen der lineare Bereich über den ganzen üblicherweise erhaltenen Messbereich, während die Eichkurven der Kationen schon sehr früh Abweichungen von der Linearität zeigen. Dies ist in der viel geringeren Kapazität der Kationensäule begründet. Ausserdem ist die Kationenchromatographie etwa zehnmal empfindlicher als die Anionenchromatographie. Bei letzterer werden die Anionen gegen Phthalat ausgetauscht, bei ersterer hingegen die Kationen gegen H^+ . Da die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen H^+ und den Kationen ein mehrfaches

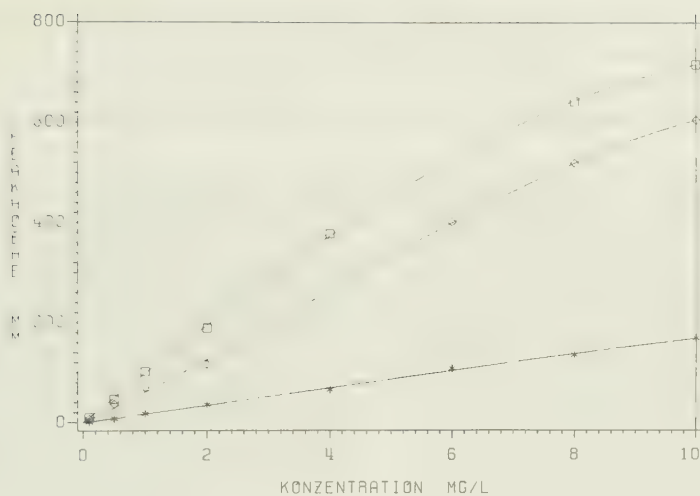


Fig. 13. Eichkurve für Na^+ (□), NH_4^+ (◇) und K^+ (*).



Fig. 14. Eichkurve für HSO_3^- , stabilisiert mit 0.1 % Glycerin.

grösser sind als zwischen Phthalat und den Anionen, ergeben sich die erwähnten Empfindlichkeitsunterschiede.

Fig. 15 zeigt typische Chromatogramme zur Bestimmung von Anionen und Kationen.

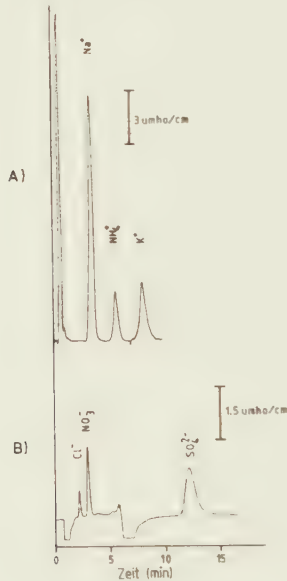


Fig. 15. Typische Chromatogramme von Immissionsproben.

A) Kationenchromatogramm; Konzentrationen: 5, 2 und 2 ppm Na^+ , NH_4^+ und K^+ . (Die Abschwächung wurde für K^+ um einen Faktor 4 geändert).

B) Anionenchromatogramm (nach 1000 Injektionen auf dieselbe Säule); Konzentrationen: 2, 14 und 21 ppm Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} .

Bei längerem Gebrauch einer Säule nahm die Trennleistung ab: Die Retentionszeiten wurden kürzer, der Gegendruck nahm zu, und die Peaks zeigten zum Teil Schultern. Dies lässt sich mit Kontamination der Säule durch stark

zurückgehaltene Ionen oder organische Verunreinigungen erklären, wie dies in Fig. 16 ersichtlich ist. Ionenaustauschmaterial von der vorderen, kontaminierten Seite einer Vorsäule erscheint unstrukturiert und platt, während auf der hinteren Seite die ursprünglichen Kugeln von ca. 10 µm Durchmesser sichtbar sind.

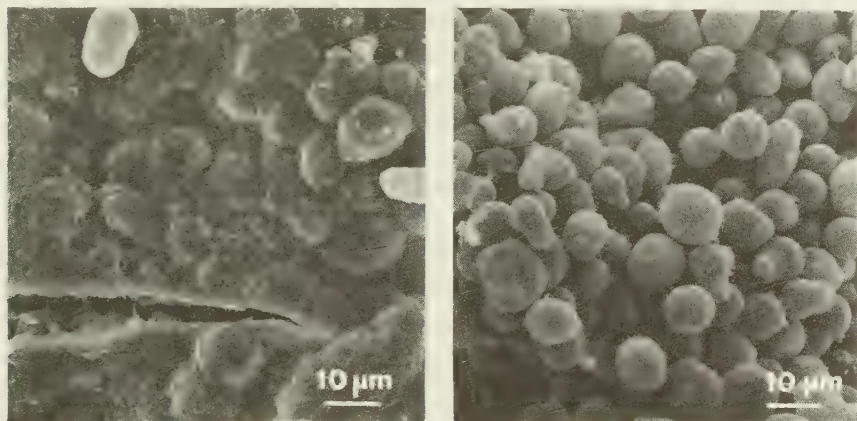


Fig. 16. REM-Bilder vom Ionenaustauschmaterial einer verbrauchten Silika-gel-Vorsäule. Links: kontaminierte Seite, rechts: unkontaminierte Seite.

Diese Effekte waren teilweise regenerierbar. Bei der Kationenchromatographie, bei der die Retentionszeiten vor allem durch Anlagerung mehrwertiger Kationen sehr drastisch abnahmen, wurde dies durch mehrfache Injektion von 0.2 M EDTA durchgeführt, während bei der Anionenchromatographie mehrfache Injektionen von Isopropanol und 0.2 M KHP erfolgten.

In der Ionenchromatographie beschäftigt man sich häufig mit ubiquitären Ionen. Die Kontamination der Probe durch unsorgfältige Manipulationen oder ungenügende Reinigung stellt darum ein besonderes Problem dar. So führt beispielsweise das Berühren von Gefäßen oder Filtern mit der Hand zu messbaren Verunreinigungen durch Natrium und Chlorid. Viele Detergenzien enthalten zudem beträchtliche Mengen an Sulfat, was bei Verwendung von

ungewaschenen Gefässen zu Kontaminationen von bis zu 5 ppm Sulfat führen kann. Aus diesem Grund wurde auf eine gründliche Reinigung aller Materialien, die mit der Probe in Kontakt kamen, geachtet.

Zur Erhöhung der Säulenlebensdauer (Anionensäulen konnten beispielsweise für über 1000 Injektionen verwendet werden, und die Vorsäulen hatten normalerweise eine Lebensdauer von mindestens 200 Injektionen) erwies es sich als notwendig, die Proben vor der Injektion zu filtrieren. Auch bei diesem Schritt wurde auf minimale Kontamination geachtet. In Tab. 13 sind die Resultate der Untersuchung verschiedener Filtermaterialien dargestellt. Die Werte stellen die Konzentration in 2 ml H₂O dar, die ein ungereinigtes (A) bzw. ein mit 10 ml H₂O gereinigtes Filter (B) passierten.

Tab. 13. Kontamination durch verschiedene Filtermaterialien (ppm).

A) Ungereinigtes Filter; B) Mit H₂O gereinigtes Filter;

n.d.:Nicht bestimmt

	Zellulosenitrat		Zelluloseacetat		Teflon		Durapore (Millex)	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Na ⁺	3.4	1.3	1.0	0.6	0.8	0.8	1.6	1.1
NH ₄ ⁺	3.3	0.4	0.01	0.04	0.01	0.01	0.2	0.07
K ⁺	0.7	0.7	0.1	0.2	0.5	0.3	1.2	0.3
Cl ⁻	0.1	0.05	0.3	0.05	0.07	0.07	n.d.	n.d.
NO ₃ ⁻	0.3	0.05	0.2	0.05	0.05	0.05	n.d.	n.d.
SO ₄ ²⁻	1.5	0.2	5.0	0.4	0.3	0.1	n.d.	n.d.

Mit Ausnahme von Kalium liessen sich die Konzentrationen aller Verunreinigungen durch Spülen erheblich reduzieren. Nur Teflon-Filter zeigten eine so geringe Kontamination, dass sie ohne Reinigung verwendet werden konnten; wegen ihres hohen Preises wurden sie jedoch nicht routinemässig eingesetzt. Wegen der niedrigen Sulfat-Blindwerte wurde für die vorliegen-

den Untersuchungen ein Zellulosenitrat-Filter (Sartorius SM 11307, 0.2 µm Porengrösse) verwendet.

Im weitem wurde die Kontamination durch verschiedene Gefässmaterialien untersucht. Es zeigte sich, dass für Anionen nach der Reinigung alle untersuchten Materialien (Polyäthylen, Polystyrol, Polycarbonat und Glas) genügend kontaminationsarm sind, auch bei (für Autosampler unerlässlich!) längerem Stehenlassen. Dies traf jedoch nicht für Kationen zu (Tab. 14); wegen fehlenden Gefässen aus Polyäthylen musste hier auf den Autosampler verzichtet werden.

Tab. 14. Kationen-Kontamination durch verschiedene Gefässmaterialien. Konzentrationen (in ppm) in H₂O, das mit dem entsprechenden Material in Kontakt war.

A) Gereinigtes Material, Kontaktzeit 30 Sekunden

B) Gereinigtes Material, Kontaktzeit 12 Stunden

C,D) Wie A) bzw. B), jedoch ungereinigtes Material

	Polyäthylen		Plexiglas		Glas		Glas	
	A	B	A	B	A	B	C	D
Na ⁺	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	3.0	14.0	50.0
NH ₄ ⁺	0.01	0.01	0.1	0.4	0.3	0.2	0.2	2.0
K ⁺	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.4	8.0

Vor der Injektion der Probe wurden die zu untersuchenden Ionen mittels Ultraschall aus der Matrix extrahiert. Dieses Verfahren ergibt keine wesentlichen Unterschiede gegenüber mechanischem Schütteln oder Rückflussieren [130,131]. Es wird am häufigsten für derartige Extraktionen verwendet, und es wird auch durch die amerikanische Umweltschutzbehörde (EPA) empfohlen [132]. Es existieren jedoch relativ wenige Daten über den Einfluss der

Extraktionstemperatur. Einige Autoren extrahieren bei Raumtemperatur [133], andere bei 40 °C [134] oder bei noch höheren Temperaturen [131].

Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass weder das Variieren der Extraktionszeit von 5 bis 120 Minuten noch der Temperatur von 20 bis 70 °C die Extraktionseffizienz signifikant ändert [135]. Wenn jedoch ölige Komponenten auf den Filtern vorhanden sind, ist die Benetzung viel langsamer, was längere Extraktionszeiten notwendig machen kann [130].

Für Glasfaser- oder Quarzfaserfilter wurde das folgende Extraktionsverfahren benützt: Ein Sechzehntel eines Filters, der wie oben beschrieben (Kap. 4.2.1) gewonnen wurde, wurde mit 10 ml H₂O versetzt und während 15 Minuten bei 40 °C mit Ultraschall behandelt. Der Extrakt wurde durch ein 0.2 µm Zellulosenitrat-Filter filtriert und in das IC-System injiziert. Für die Anionenanalyse war keine Verdünnung notwendig, während für die Kationenanalyse wegen der erwähnten niedrigen Kapazität dieser Säule eine Verdünnung um den Faktor 10 notwendig war. Dasselbe Verfahren, jedoch ohne Filteraufteilung, wurde für Low-Volume-Zellulosefilter sowie sinngemäss für die Analyse von Bulk-Proben verwendet.

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass die Proben nach der Extraktion entweder innerhalb von 24 Stunden analysiert oder bei -20 °C gelagert werden müssen. Das Lagern von unfiltrierten Lösungen ergab nicht reproduzierbare Verluste an Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻ und SO₄²⁻ und Zunahmen an NH₄⁺. Es zeigte sich dagegen, dass filtrierte Proben ohne Veränderungen der Konzentration der untersuchten Ionen während mehreren Wochen bei -20 °C gelagert werden konnten, mit Ausnahme von NH₄⁺. Die Ammoniumkonzentration nahm bei jedem Auftauen jeweils um etwa 10 % zu, was weder erklärt noch eliminiert werden konnte.

Beim Lagern nahm jedoch die Wiederholbarkeit für alle Ionen ab (Tab. 15), was bedeutet, dass wenn immer möglich extrahierte Proben sofort untersucht werden sollen.

Tab. 15 zeigt weiter bei den sofort analysierten Proben eine sehr gute Wiederholbarkeit für Nitrat und Sulfat, was einerseits auf eine sehr homogene Filterbelegung hindeutet, andererseits aber auch darauf, dass sich das oben erwähnte Verfahren zur Aufteilung des Filters sehr gut bewährte.

Tab. 15. Wiederholbarkeit für die angeführten Ionenbestimmungen.

Standardabweichung (%) n=16		
	sofort gemessen	nach Lagerung gemessen
Cl ⁻	6.0	8.6
NO ₃ ⁻	1.8	4.9
SO ₄ ²⁻	2.3	4.8
Na ⁺	n.d.	5.6
NH ₄ ⁺	n.d.	5.1 (2 Ausreisser)
K ⁺	n.d.	7.8

4.2.7. Plasmaveraschung

Durch Plasmaveraschung [136] wurde der oxidierbare Anteil auf Immissionsproben ermittelt. Die Niedertemperaturveraschung (engl. Low Temperature Ashing) in einem Sauerstoffplasma erlaubte eine Oxidation fast aller oxidierbaren Verbindungen bei Temperaturen unter 100 °C, ohne dass der Rest der Probe wesentlich verändert wurde.

Der oxidierbare Anteil wurde durch Wägen vor und nach der Veraschung bestimmt; bei den vorliegenden Proben handelte es sich dabei überwiegend um Kohlenstoff. Die Methode erlaubte damit eine einfache Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffs.

Die verwendete Apparatur [137,138], die bei 80 MHz betrieben wurde und eine Maximalleistung von 2 kW aufwies, ist in Fig. 17 dargestellt.

Die Veraschungen wurden in einem Glasrohr von 35 cm Länge und 10 cm Durchmesser durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen, das sich im Zentrum der Apparatur, aber trotzdem

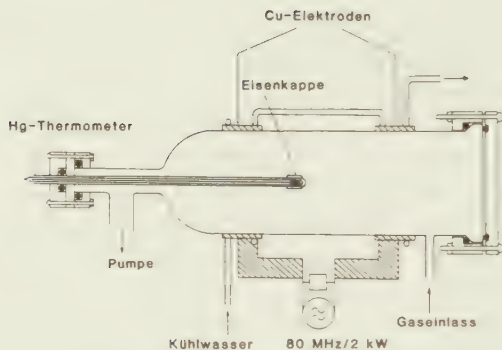


Fig. 17. Veraschungsapparatur (nach [138]).

auf Umgebungsdruck befand. Der Druck wurde mit einem Quecksilbermanometer vom McLeod-Typ und einem Pirani-Manometer gemessen; der Gasfluss wurde mit einem Nadelventil reguliert.

Die erreichte Temperatur hing kritisch vom eingestellten O_2 -Druck und der Leistung des Hochfrequenzgenerators (bei konstant gehaltener Kopplung) ab. Fig. 18 stellt die Zusammenhänge zwischen diesen Parametern für die verwendete Apparatur dar.

Diese Temperatur bestimmte, in welchem Ausmass neben der Kohlenstoffveraschung auch Verflüchtigungs- und Zersetzungsprozesse von weniger stabilen Verbindungen stattfanden; ins Gewicht fielen hier vor allem NH_4Cl , NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$.

Aus diesem Grund wurden die Konzentrationen von Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} nach verschiedenen Veraschungsbedingungen untersucht. Diese Resultate sind in Fig. 19 ersichtlich. Sie zeigen, dass die Verflüchtigung von NH_4Cl , NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ bei konstanter Temperatur auch vom Filtermaterial abhängig ist. Zu beachten ist auch die Zunahme der Sulfatwerte im Fall des Glasfasermaterials. Diese Zunahme hing ab von der Alkalinität des entsprechenden Filtermaterials und der SO_2 -Konzentration zur Zeit der Probenahme. Sie betrug in den vorliegenden Experimenten bis zu $13 \mu g/cm^2$ Filterfläche bzw. $2 \mu g/m^3$. Zu erklären ist diese Zunahme durch Oxidation von adsorbiertem SO_2 während der Plasmabehandlung. Dies wurde bestätigt

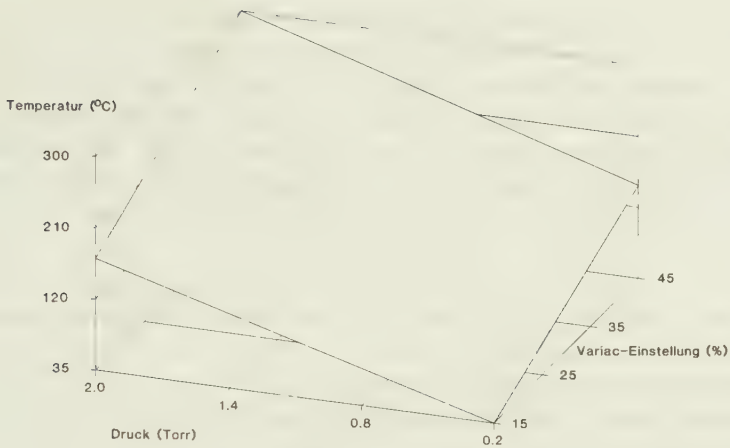


Fig. 18. Zusammenhänge zwischen O_2 -Druck, Leistung des HF-Generators und der Temperatur (1 Torr = 133.3 Pa).

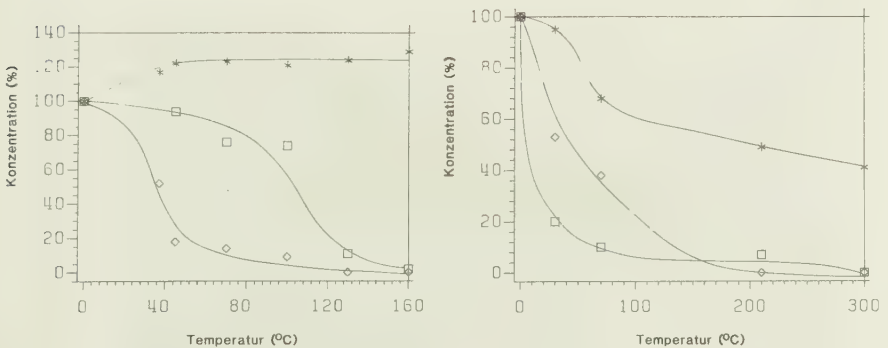


Fig. 19. Konzentrationen (in %) von Cl^- (□), NO_3^- (◇) und SO_4^{2-} (*) nach verschiedenen Veraschungstemperaturen. Links: Glasfaserfilter (EPM-1000), rechts: Quarzfilter (QM-A).

durch entsprechende SO_2 -Begasungsversuche: Mit SO_2 behandelte unbestaubte Filter ergaben mit Plasmabehandlung durchwegs höhere Sulfatwerte als ohne.

Während der Veraschung traten zusätzlich folgende Effekte auf:

- Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde, wie sich mittels Röntgendiffraktometrie zeigen liess, vollständig in Bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) umgewandelt.
- Ebenfalls röntgendiffraktometrisch ergab sich, dass Ammoniumsulfat und vermutlich auch Ammoniumnitrat durch die Verflüchtigung von NH_3 vollständig zu anderen Sulfaten bzw. Nitraten reagierten.
- Pollen und Pneumabrieb wurden unter diesen Bedingungen ebenfalls verascht.

Aufgrund dieser Resultate wurden die experimentellen Parameter für die Plasmaveraschung wie folgt festgelegt:

- O_2 -Partialdruck: 0.2 Torr
- Variac-Einstellung: 15 % der Maximalspannung
- Resultierende Temperatur: 35 °C
- Dauer: 12 Stunden.

Die Plasmabehandlung ergab auch rein optisch einen eindrucklichen Effekt, wie dies in Fig. 20 gezeigt ist.



Fig. 20. High-Volume-Filter vor (oben) und nach (unten) der Plasmaveraschung.

4.2.8. Thermoanalyse

Die Thermoanalyse stellt potentiell ebenfalls eine Methode zur Quellenidentifikation von Immissionen dar, doch fehlt bisher eine umfassende thermoanalytische Charakterisierung von Russproben aus verschiedenen Quellen [139]. Noch weniger wurden Emissionsproben mittels gekoppelter Thermoanalyse und Massenspektrometrie (TG-MS) untersucht.

Diese Technik [140] wurde mit einigem Erfolg zur Charakterisierung dieser umweltrelevanten Proben eingesetzt. Für die meisten Untersuchungen wurde in Sauerstoff gearbeitet. Die Gase der thermogravimetrischen Anlage (TGS-2, Perkin-Elmer, USA) wurden mittels Split-Technik in das Massenspektrum (QMG 511, Balzers, Liechtenstein) überführt [141]. Die genauen Parameter sind in Tab. 16 dargestellt.

Tab. 16. Parameter für TG-MS-Untersuchungen.

Untersuchte Fläche	20 - 40 mm ²
Temperaturbereich	30 - 1000 °C
Heizrate	20 °C/min
Sauerstoffstrom	40 ml/min
Waagenempfindlichkeitsbereich	0.5 mg Vollausschlag
Druck im MS	10 ⁻⁶ mbar
Scanrate	1 sec/amu
Auflösung	35
Filter	0.03 sec
SEM-Spannung	1.70 kV
MS-Empfindlichkeit	10 ⁻⁸ A für H ₂ O, CO und CO ₂
	10 ⁻⁹ A für SO, SO ₂ und SO ₃

Für Untersuchungen im Vakuum oder in Stickstoff wurde eine evakuierbare Anlage (TA-2000C, Mettler, Greifensee) eingesetzt. Für alle thermoanalyti-

schen Untersuchungen waren die Glasfaserfilter nicht geeignet, da diese bereits bei ca. 680 °C schmolzen. Die eingesetzten Quarzfilter blieben dagegen bis 1000 °C stabil.

Ein Vergleich der Resultate für den Gesamtkohlenstoff ergab bei den Immissionsproben eine recht gute Übereinstimmung zwischen Plasmaveraschung und Thermoanalyse. Bei den Emissionsproben wurde die C-Bestimmung wegen der geringen Probenmenge nur mittels Thermoanalyse durchgeführt.

4.2.9. Photoelektronenspektroskopie

Die extrem oberflächenspezifische Photoelektronenspektroskopie wurde bisher recht selten zur Charakterisierung von Aerosolproben eingesetzt [61,142,143]. Das Schwergewicht lag dabei auf der Untersuchung von Bulk-Proben, während direkte Untersuchungen auf HiVol-Filtern bisher praktisch nicht durchgeführt wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächen der Emissionsproben von Oel- und Holzfeuerung, Diesel- und Ottomotor sowie einer Immissionsprobe (vom 16. 4 .84) mittels Photoelektronenspektroskopie (Leybold EA 10) in einer ölfreien UHV-Umgebung (Basisdruck $4 \cdot 10^{-10}$ Torr) untersucht. Die Energien wurden unter Verwendung von Mg K α -Strahlung gemessen, und die Kalibration erfolgte über Au 4f 7/2 (84.0 eV). Es wurden keine Aufladungskorrekturen durchgeführt.

Die eingesetzten Quarzfilter waren insbesondere bei den Emissionsproben recht gut für diese Untersuchungen geeignet, während bei der Immissionsprobe auf Grund der geringen Photoemission eine sehr lange Messzeit (insgesamt 130 Stunden) notwendig war.

4.2.10. Röntgendiffraktion

Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls zur Charakterisierung von Emissions- und Immissionsproben eingesetzt. Wegen der geringen Nachweisstärke konnten aber keine Spurenbestandteile bestimmt

werden; ausserdem waren wegen der geringen Probenmengen lange Aufnahmezeiten notwendig.

Röntgen-Pulverdiagramme von beschlagenen Filtern wurden auf einem Mikroprozessor-gesteuerten Diffraktometer (Siemens, D500) mit Cu K α -Strahlung aufgenommen. Aus den Filtern wurde dazu ein Kreis mit 20 mm Durchmesser ausgestanzt. Der Träger bestand aus zwei zusammengeklebten Glasplättchen von je 1.0 mm Dicke, wobei in das obere ein passendes kreisrundes Loch gesägt worden war. Bulk-Proben wurden in eine Vertiefung (25 mm Durchmesser) eines gleichen Glasplättchens gepresst, die mittels Flusssäure in das Glas geätzt worden war.

Die Aufnahmen wurden von 5 bis 80° (2 θ) durchgeführt. Die Schrittgrösse betrug jeweils 0.05°, die Messzeit pro Schritt variierte bei 40 kV und 30 mA zwischen 10 und 140 Sekunden. Bei vielen Proben ergab erst die lange Messzeit von 140 sec pro Schritt ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis. Die digitale Speicherung der Daten erfolgte auf einem Kleinrechner (IBM-PC 5150). Für graphische Darstellungen wurden die Daten in ein Grossrechnersystem (IBM System 3083) transferiert.

Röntgen-Pulverdiagramme von einzelnen Kristalliten wurden mit einer Gandolfi-Kamera UB 71 (Officina Elettrotecnica di Tenno, I) mit Cu K α -Strahlung gewonnen. Die Belichtungszeiten betrugen bei 40 kV und 30 mA und einem Kameradurchmesser von 114.6 mm 20 bis 50 Stunden.

Einzelne Pulverdiagramme von Bulk-Proben wurden auch auf einer fokussierenden Guinier-Kamera mit hochauflösendem Johannsson-Quarz-Monochromator (FR 552, Enraf-Nonius, Delft NL) mit Cu K α 1-Strahlung aufgenommen. Die Proben wurden dazu in Bedacrylharz eingebettet. Bei 40 kV und 30 mA betrugen die Belichtungszeiten 0.5 bis 3 Stunden. Die Diagramme wurden mit KCl (Merck, p.a.) geeicht. Reflexintensitäten konnten mit einem Doppelstrahlmikrodensitometer MK III CS (Joyce, Loeb & Co., Gateshead GB) gemessen werden.

Zur Identifikation der entsprechenden Verbindungen wurden die erhaltenen Diffraktionsmuster mit der JCPDS-Kartei verglichen [144].

4.2.11. Inversvoltammetrie

Zur Bestimmung von Blei und Cadmium wurde die Inversvoltammetrie eingesetzt. Dieses Verfahren erlaubt Bestimmungen bis in den extremen Spurenbereich [145,146]. Die anodische Auflösung erfolgte mit der Differentialpuls-Technik (engl. differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV).

Für die Probenvorbereitung wurde das Verfahren gewählt, das im Entwurf als Schweizerisches Normverfahren vorliegt [98]. Dieses Verfahren wurde, ausgehend von der entsprechenden deutschen Richtlinie [147], die inzwischen erweitert wurde [148], und ergänzt durch Erfahrungen in der Praxis [149-151], erarbeitet. Im Rahmen einer Dissertation wurden schliesslich noch geringfügige Änderungen vorgeschlagen [152]. Wegen der einfacheren Durchführung wurde dabei generell einer Extraktion gegenüber einem Totalaufschluss der Vorzug gegeben.

Ein Sechzehntel eines HiVol-Filters wurde in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit 10 ml H_2O und 10 ml konz. HNO_3 (Qualität suprapur, hergestellt durch Destillation von HNO_3 p.a.) versetzt, mit einem Uhrglas zugedeckt und während zwei Stunden in einem Wasserbad bei $80^\circ C$ gehalten. Danach wurde die überstehende Lösung in ein Gefäss aus Polyäthylen dekantiert. Die Analyse erfolgte immer am gleichen Tag wie die Extraktion. Sämtliche Gefässe wurden vor dem Gebrauch zwei Stunden in 2 N HNO_3 gespült und dann in H_2O gelagert. Mit diesem Verfahren wurde eine gute Reinigung erzielt, ohne dass bei der nachfolgenden Analyse Adsorptionsprobleme auftraten [153]. Zur Messung wurden 15 ml des Extraktes in die Messzelle überführt, mit 5 ml H_2O versetzt, mit 10 g Natriumacetat (p.a.) auf einen pH von 3.2 gebracht und anschliessend während zehn Minuten mit Stickstoff entlüftet. Die Bestimmung wurde an einer Metrohm-Elektrode (EA 290) und mit einem PAR 174A - Polarograph durchgeführt. Die Analysenbedingungen sind Tab. 17 zu entnehmen.

Bei hohen Bleikonzentrationen war die Auflösung von Cd- und Pb-Peak ungenügend, so dass geringe Cadmiumkonzentrationen nicht mehr exakt

Tab. 17. Analysebedingungen der Inversvoltammetrie

Arbeitselektrode:	Hängender Quecksilbertropfen (engl. HMDE), Oberfläche ca. 1 mm ²	
Gegenelektrode:	Platindraht	
Referenzelektrode:	GKE, mit einem Doppelstromschlüssel vom Messraum getrennt	
Abscheidepotential:	-700 mV (GKE) im Acetat-Puffer -800 mV (GKE) im Acetat-Chlorid-Puffer	
Abscheidedauer:	120 Sekunden mit Rühren 30 Sekunden ohne Rühren	
Potentialänderungs- geschwindigkeit	5 mV/s	
Potentialbereich:	750 mV	
Pulsamplitude:	50 mV	
Strombereiche:	0.1 - 1 µA (Blanks und Cd-Werte) 20 - 50 µA (Pb-Werte)	
Peakpotentiale:	im Acetat-Puffer	im Acetat-Chlorid-Puffer
- Pb:	-455 mV (GKE)	-480 mV (GKE)
- Cd:	-580 mV (GKE)	-655 mV (GKE)

bestimmt werden konnten. In diesen Fällen wurde durch Zugabe von 2 g KCl (suprapur) eine bessere Auftrennung erreicht: Cd bildet einen stärkeren Chlorid-Komplex als Pb [154,155], wodurch der Cd-Peak bei Cl⁻-Zugabe mehr in negative Richtung verschoben wird als der Pb-Peak. Dies erlaubte auch bei einem mehr als hundertfachen Pb-Ueberschuss eine einwandfreie Cd-Bestimmung (Fig. 21).

Die Extraktionseffizienz dieses Verfahrens wurde auch mit einem Totalaufschluss sowie mit drei weiteren, automatisierten Teil-Aufschlüssen verglichen. Da der Druckaufschluss für eine nachfolgende Bestimmung mittels Inversvoltammetrie ungeeignet ist [153], wurde ein Totalaufschluss im offe-

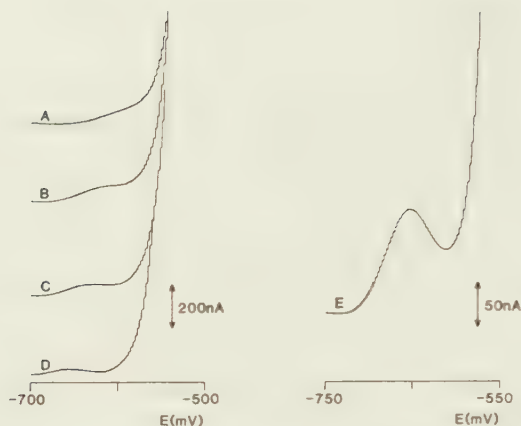


Fig. 21. Auftrennung von Pb- und Cd-Peak bei Zugabe von KCl. Bedingungen: A: ohne KCl, B: +0.5 g, C: +1.0 g, D: +2.0 g KCl. E: wie D, aber anderes Abscheidopotential und andere Empfindlichkeit.

nen Gefäß mittels HClO_4 und HF durchgeführt [156]⁶⁾.

Die automatisierten Teil-Auflüsse wurden mit einem Büchi-Aufluss-Automat (B-445 Digestor) durchgeführt. Dabei wurde in einem Fall das für den Aufluss von Aerosolproben von der Firma Büchi vorgeschlagene Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 [159] eingesetzt. Im zweiten Fall erfolgte der Aufluss analog, aber ohne H_2SO_4 , während drittens die Probe in einem Quarz-Perkolator vorgelegt wurde und ebenfalls auf die Schwefelsäure verzichtet wurde. Bei den beiden Auflüssen mit HNO_3 allein ergaben sich für Pb keine signifikanten Differenzen zum Extraktionsverfahren, während beim Verfahren mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ signifikant tiefere Werte resultierten. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass beim Verdampfen der Säure schwerlösliches Bleisulfat ausfiel, das bei der Aufnahme in verdünnter Säure nicht mehr vollständig in Lösung ging. Im folgenden wurde darum immer ohne Schwefelsäurezusätze gearbeitet.

⁶⁾ Bei Arbeiten mit Perchlorsäure und Fluorwasserstoffsäure sind die entsprechenden Sicherheitsvorschriften zu beachten [157,158].

Beim Vergleich der Extraktion mit dem Totalaufschluss ergab sich, dass einige Resultate sehr gut übereinstimmten, dass aber bei einigen Proben die Werte des Total-Aufschlusses signifikant tiefer lagen als diejenigen der Extraktion. Der Grund für diese Diskrepanz liess sich nicht ermitteln; eventuell spielten neben ähnlichen wie den oben erwähnten Schwerlöslichkeiten auch Verflüchtigungsprobleme eine Rolle. Durch Vergleich mit den übrigen Verfahren konnte gezeigt werden, dass in denjenigen Fällen mit Diskrepanzen die Werte der Extraktion dem richtigen Wert entsprachen. Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit und der kleineren Anfälligkeit auf Störungen ist darum dem Extraktionsverfahren der Vorzug zu geben, das in den meisten Fällen richtige Resultate liefert [149,160].

4.2.12. Gaschromatographie

Eine Staubprobe einer Schwerölfeuerung wurde auch auf organische Komponenten untersucht⁷⁾. Zu diesem Zweck wurde die Probe einer Soxhlet-Extraktion und anschliessender Kieselgelchromatographie unterworfen und schliesslich mit Gaschromatographie, kombiniert mit Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht.

Als Trennsäule wurde eine Glaskapillare (27 m x 0.3 mm, 0.3 % SE-54, Prof. K. Grob) und als Trägergas Wasserstoff (0.6 bar) eingesetzt. Die splitlose Injektion erfolgte während 30 s bei Raumtemperatur. Die Säulentemperatur wurde zuerst 3 Minuten bei 40 °C gehalten, dann mit 4 °C/min auf 300 °C erhöht, gefolgt von einer isothermen Phase von 20 Minuten bei 300 °C. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

⁷⁾ Diese Arbeiten wurden von C. Leuenberger, EAWAG, Dübendorf, durchgeführt.

5. RESULTATE DER EMISSIONSSTAUBANALYSE

5.1. Vergleich verschiedener Quellentypen

Folgende Emissionsstäube wurden in die Untersuchung einbezogen (die technischen Daten der Quellen sind in Kap. 4.1.2 aufgeführt):

- Mobile Quellen:

Dieselfahrzeug

Personenwagen mit Ottomotor

- Stationäre Quellen:

Oelfeuerung

Kohlefeuerung

Holzfeuerung (Cheminée)

Gasfeuerung

- Industrielle stationäre Quellen:

Schwerölfeuerung

Kohlefeuerung

Kehrichtverbrennungsanlage

Bei der Untersuchung des Ottomotors wurden neben dem FTP-Zyklus auch Proben bei vier stationären Geschwindigkeiten gesammelt. Die resultierenden Filter (bei jeweils gleich langer Probenahmedauer von 5 min) sind in Fig. 22 abgebildet.

Obwohl der Gesamt-Emissionsstrom nicht gemessen wurde und damit keine quantitativen Aussagen möglich sind, ist der Trend sehr interessant und wäre eine genauere Untersuchung wert; insbesondere erstaunt der Unterschied zwischen 100 und 120 km/h. (Bei der Umrechnung in g/km ist wohl die kürzere Fahrzeit bei der höheren Geschwindigkeit zu berücksichtigen, doch ist dabei die Abgasgeschwindigkeit im Auspuff ebenfalls höher, was bedeutet, dass bei der höheren Geschwindigkeit prozentual ein kleinerer Anteil der Abgase erfasst wurde.)

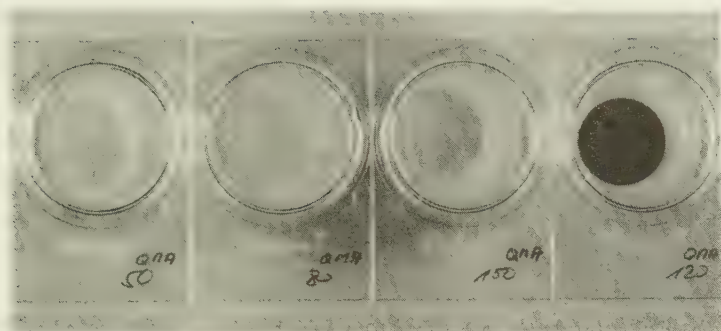


Fig. 22. Resultierende Filter nach je 5-minütiger Abscheidung des Teilabgasstromes eines Ottomotors bei 50, 80, 100 und 120 km/h (von links nach rechts).

Bei einer der Probenahmen von Holzfeuerungen wurden gleichzeitig auch die Konzentrationen von CO und CO₂ sowie die Temperatur im Abgasstrom registriert. Die Resultate sind in Fig. 23 dargestellt.

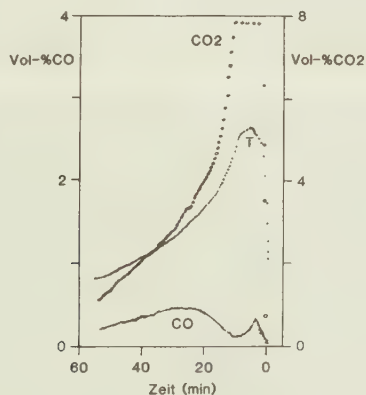


Fig. 23. Der Verlauf der Konzentrationen von CO und CO₂ sowie der Temperatur nach der Beschickung eines Cheminées mit 5 kg Holz.

Der Temperatur- und CO₂-Verlauf sind gegeben durch die beiden Phasen der Holzverbrennung, der Entgasungs- und der Ausbrandphase [161], wobei während ersterer die Emissionsfaktoren sowohl für gas- wie für partikelförmige Komponenten erheblich höher liegen.

Die untersuchte Gasfeuerung ergab wie in der Literatur beschrieben [23] sehr niedrige Emissionsfaktoren für Partikeln. Wie auch in [16] beschrieben, bestand die Mehrheit der Partikeln aus Calciumsulfat. Diese Quellenart wurde deshalb nicht weiter in die Untersuchungen einbezogen und fehlt damit in den folgenden sich aus den verschiedenen Methoden ergebenden Befunden.

a) Morphologische Untersuchungen

Fig. 24-31 zeigen je charakteristische lichtoptische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Emissionsstäube. Diese Aufnahmen zeigen, dass die industriellen Feuerungen (Kohle, Schweröl) mit rein morphologischen Mitteln von den übrigen Quellen separiert werden können: Ihre häufigste Teilchengrösse liegt bei 10 - 20 µm, während sie bei den übrigen Quellen unterhalb von 1 µm liegt. Sowohl bei der industriellen Kohlefeuerung als auch bei der Schwerölfeuerung liegt ein grosser Anteil der Partikeln in Kugelform vor. Diese Kugeln erscheinen bei der Kohlefeuerung recht kompakt, während sie bei der Schwerölfeuerung ein poröses, schwammartiges Aussehen haben. Charakteristisch ist bei der Kohlefeuerung auch der höhere Anteil an mineralischen (doppelbrechenden) Komponenten sowie das Vorliegen glasartiger Kugeln, die im Auflicht nicht schwarz, sondern weiss erscheinen. Die schwarzen Kugeln bestehen zu einem grossen Teil aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen, während die hellen Kugeln offenbar bei effizienterer Verbrennung entstehen. Im Gegensatz zu den ölbetriebenen Hausfeuerungen etwa ist bei diesen Grossanlagen die Verbrennungstechnologie auf der ganzen Welt sehr ähnlich, was zur Folge hat, dass die untersuchten Partikeln mit den in der Literatur beschriebenen praktisch identisch sind [16,162-164].

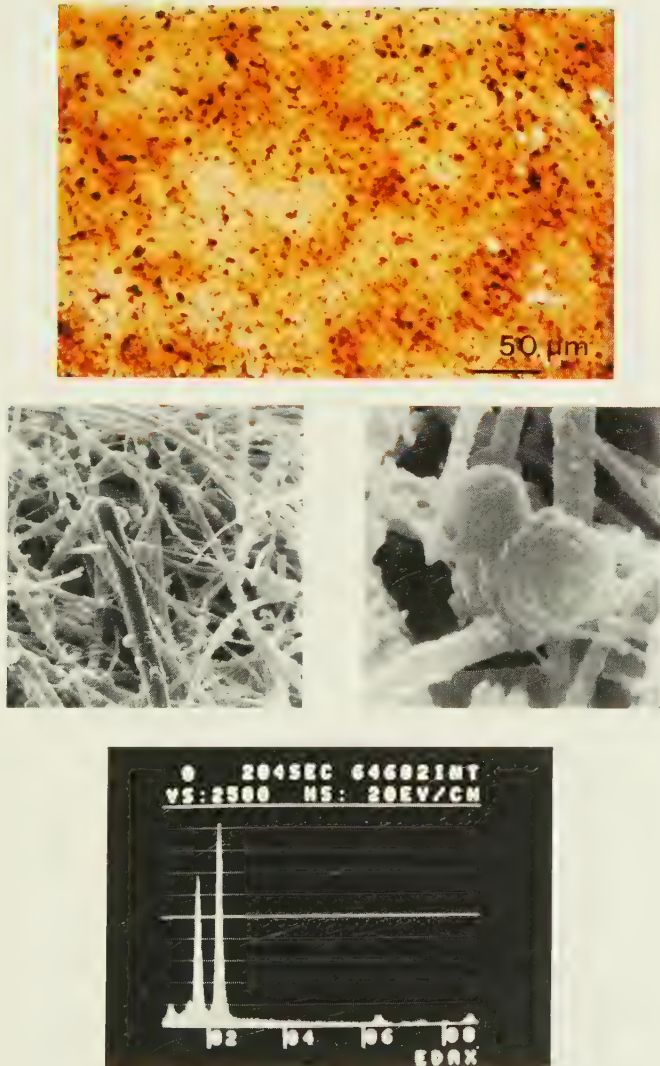


Fig. 24. Partikelförmige Emissionen einer Oelfeuerung. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

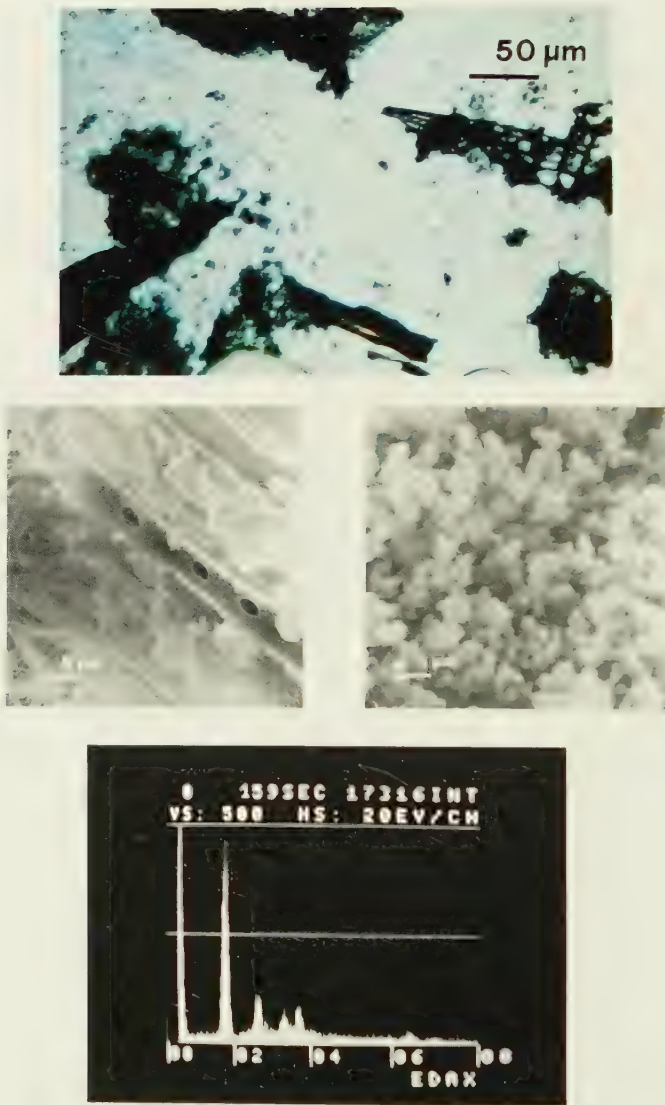


Fig. 25. Partikelförmige Emissionen einer Holzfeuerung. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

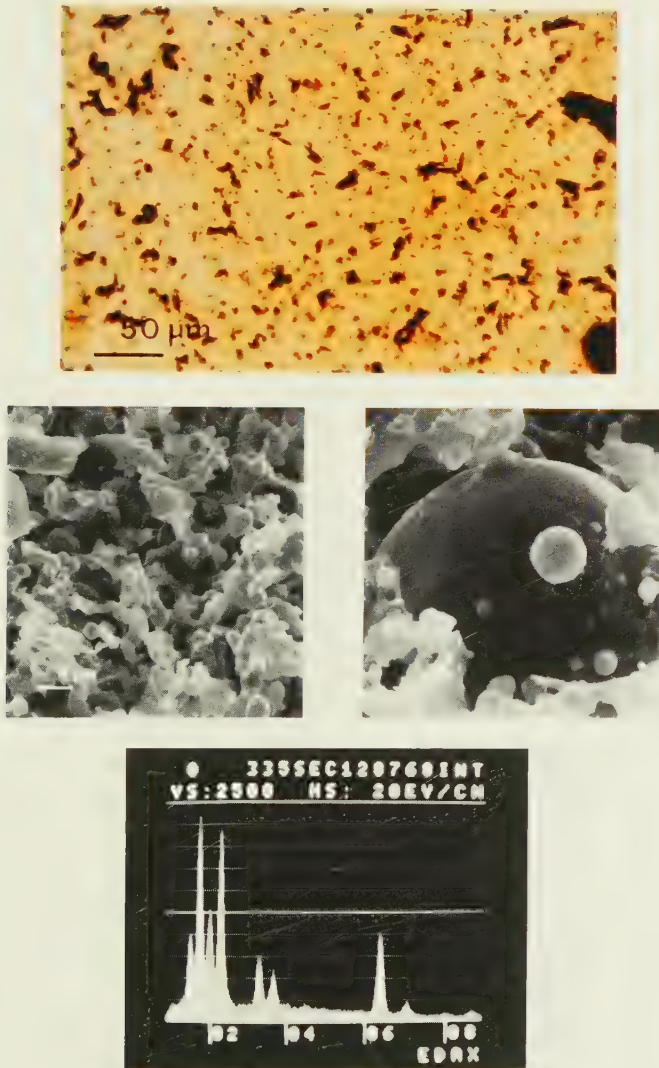


Fig. 26. Partikelförmige Emissionen einer Kohlefeuerung. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

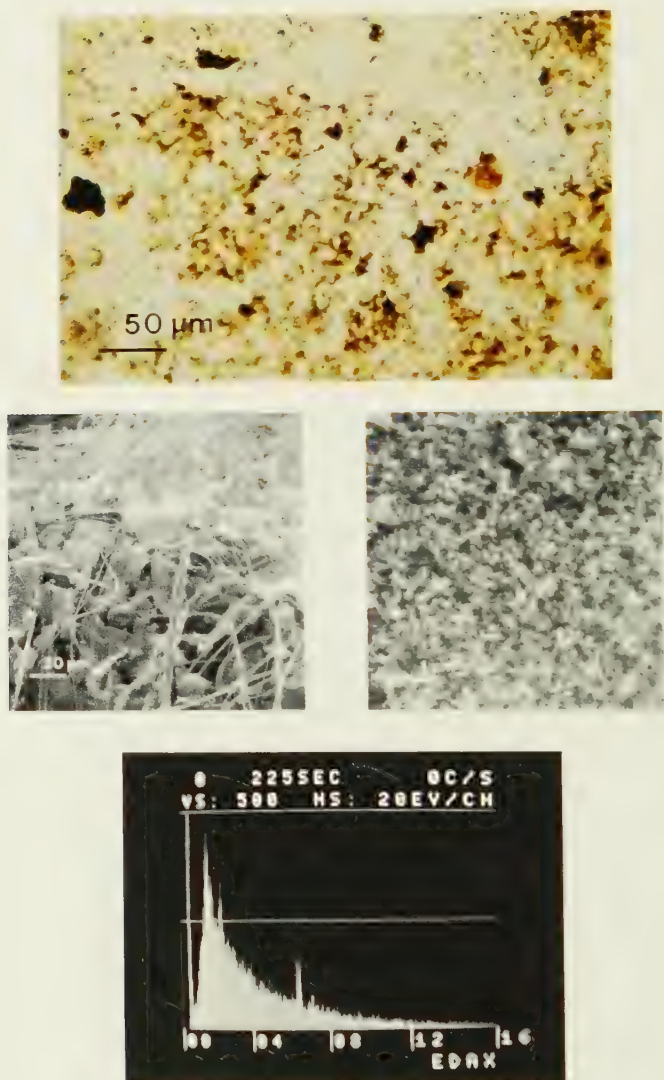


Fig. 27. Partikelförmige Emissionen eines Dieselmotors. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

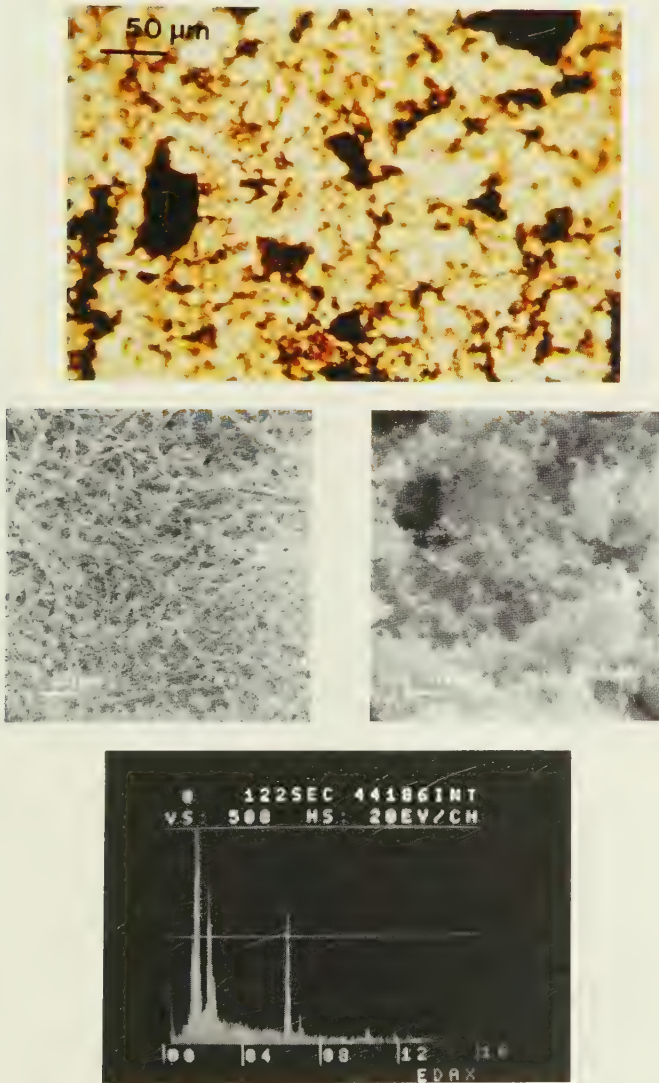


Fig. 28. Partikelförmige Emissionen eines Ottomotors. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

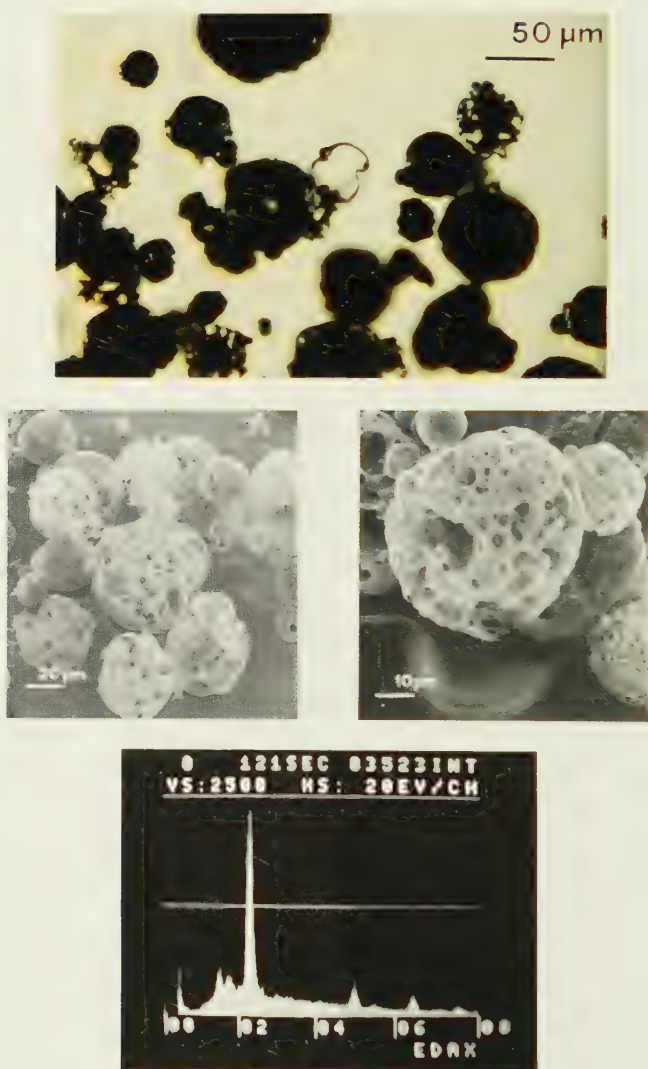


Fig. 29. Partikelförmige Emissionen einer industriellen Schwerölfeuerung.
Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

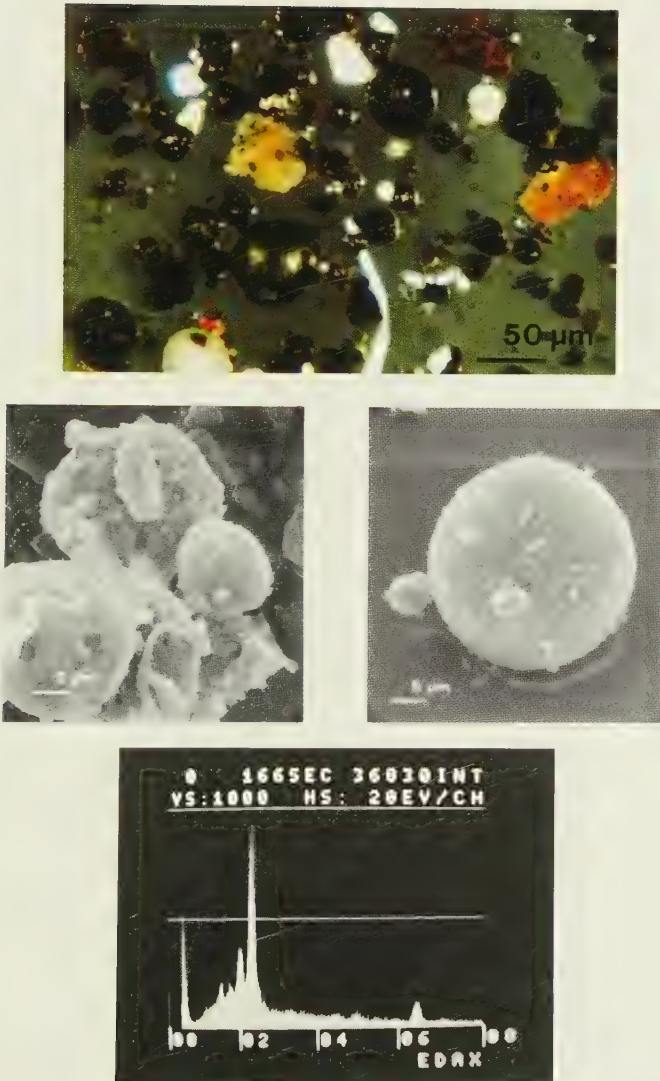


Fig. 30. Partikelförmige Emissionen einer industriellen Kohlefeuerung. Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

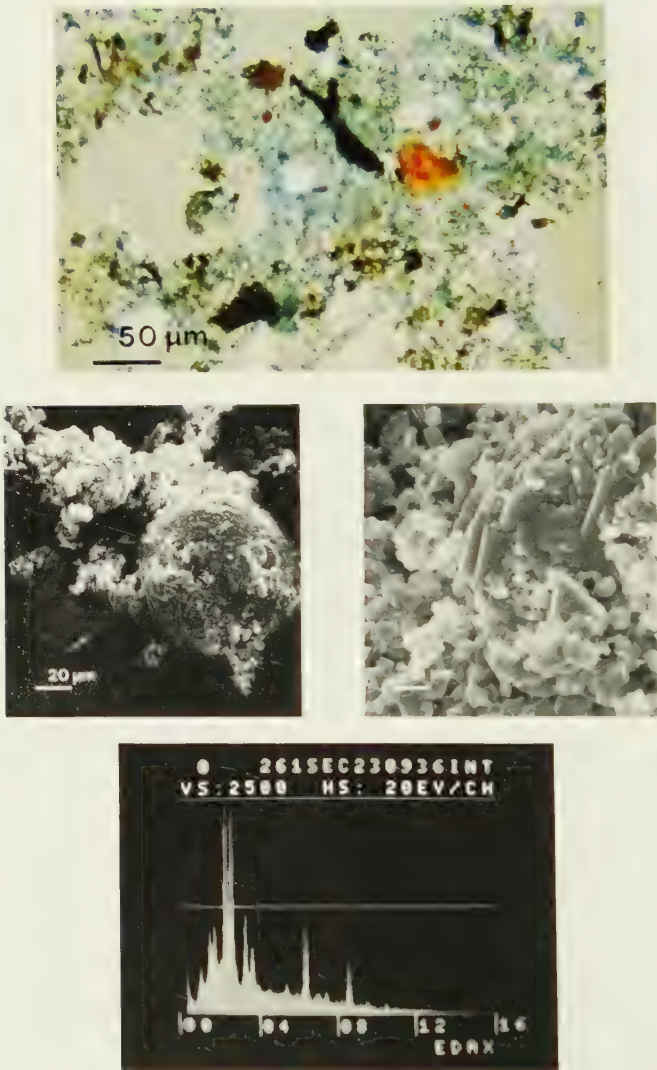


Fig. 31. Partikelförmige Emissionen einer Kehrichtverbrennungsanlage.
Oben: PLM; Mitte: REM; unten: EDAX.

Bei den übrigen Emissionsproben ist die grosse Anzahl sehr kleiner Teilchen charakteristisch. Beispielsweise bei Diesel- und Holzemissionen haben diese nach [165] sehr ähnlichen Charakter. Daneben existieren aber auch grössere Teilchen, die in gewissen Fällen zur Identifikation der entsprechenden Quelle benützt werden können. Bei den Diesel- und vor allem bei den Ottomotoremissionen haben diese grösseren Teilchen meist eine stark graphitarartige Struktur. Bei den Proben der Holzfeuerung sind in diesen grösseren Teilchen, die wegen unvollständiger Verbrennung vor allem während der Entgasungsphase auftreten, vielfach noch die ursprünglichen Holzstrukturen erkennbar, während sie bei den Proben der Oelfeuerung meist die gleiche runde Morphologie wie die kleinen Teilchen aufweisen. Bei den Proben der Kohlefeuerung schliesslich sind ausnehmend viele Kanten sichtbar, die ebenfalls den ursprünglichen Brennstoff reflektieren.

Eine quantitative Zuordnung in Gemischen rein auf Grund dieser grösseren Teilchen gestaltet sich aber äusserst schwierig, da deren Menge stark von den jeweiligen Betriebsbedingungen abhängig ist. Beispielsweise nimmt die Zahl der grösseren Partikeln bei den Motorfahrzeugen mit steigender Geschwindigkeit stark zu. Bei diesen grossen Partikeln handelt es sich offenbar um wieder abgeblätterte Ablagerungen aus dem Auspuffsystem. Aus diesem Grund nimmt ihr Anteil auch mit der Zahl gefahrener Kilometer eines Fahrzeugs zu [29].

Der Staub der Kehrlichtverbrennungsanlage enthält normalerweise wegen der hohen Effizienz der Verbrennung praktisch keine der bei den übrigen Quellen vorherrschenden Russteilchen und erscheint darum auch makroskopisch nicht schwarz, sondern braungrau. Wegen der grossen Variabilität des Brennstoffes ergibt sich hier eine sehr grosse Vielfalt von Morphologien und Teilchentypen, was eine Klasseneinteilung schwierig macht.

Von einigen Proben wurde mittels automatischer Bildanalyse ein Teilchengrössenspektrum aufgenommen; die entsprechenden Resultate sind in Fig. 32 abgebildet. Für die Bestimmung der Grössenverteilung wurde wegen der günstigsten Belegungsdichte bei den Emissionen des Ottomotors die Probe bei der Stationärgeschwindigkeit von 120 km/h und beim Dieselmotor

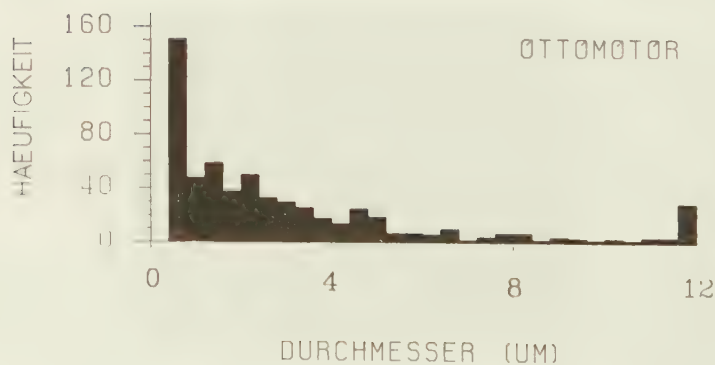


Fig. 32. Teilchengrößenverteilung für die Stäube aus Oelfeuerung sowie Diesel- und Ottomotor.

die Probe bei 1000 Umdrehungen und einer Last von 30 % gewählt. Eine mikroskopische Ueberprüfung der übrigen Filter ergab, dass bei den kleinen Partikeln im Gegensatz zu den grossen die Grössenverteilung für verschiedene Betriebsbedingungen nicht allzu stark variiert; dies wurde für den Dieselmotor auch in der Literatur bereits beschrieben [35]. Um Interferenzen durch grössere Partikeln auszuschliessen, ist in Fig. 32 die Grössenverteilung nur bis zu einem Durchmesser von 12 μm dargestellt.

Zu beachten ist, dass bei diesen im ganzen sehr ähnlichen Kurven die Dieselmotoremissionen den grössten Anteil an kleinen Partikeln aufweisen, während diejenigen des Ottomotors mehr grössere Partikeln enthalten.

Die Aehnlichkeit dieser Quellen führt dazu, dass auch die entsprechenden Immissionsstäube diesen Verlauf zeigen (Kap. 6).

b) Elementgehalte

In Tab. 18 sind die auf Grund der durch den Elektronenstrahl induzierten Röntgenfluoreszenz im Rasterelektronenmikroskop gefundenen Elemente für die jeweiligen Quellen aufgeführt. Je ein Beispiel dieser energiedispersiven Röntgenspektren ist auch in den Fig. 24-31 abgebildet.

Die Anwesenheit von Si ist dadurch erklärlich, dass alle diese Proben auf Quarzfiltern abgeschieden wurden. Allen Proben ist weiter gemeinsam, dass sie Schwefel enthalten oder diesen zumindest vortäuschen. (Wegen der Ueberlappung der Pb $M\alpha$ -Linie mit der S $K\alpha$ -Linie bei 2.3 keV konnte in bleihaltigen Proben keine Aussage über den Schwefelgehalt gemacht werden; hingegen war eine eindeutige Identifikation von Blei durch die Pb L-Linien zwischen 10.5 und 12.6 keV möglich.) Die Tabelle zeigt weiter, dass auch Fe in allen und Al in fast allen Proben enthalten ist, wobei bei diesen beiden Elementen kleine Peaks zum Teil Artefakten zugeschrieben werden müssen (die Polschuhe bestehen aus Fe, der Probenteller aus Al) weshalb hier nur grössere, in der Tabelle unterstrichen aufgeführte Peaks eine positive Identifikation darstellen. Damit ist mit keinem dieser drei Elemente eine Quellenzuordnung möglich. Bei den übrigen Elementen liegen aber einige

Tab. 18. In den EDAX-Spektren der aufgeführten Quellen identifizierte Elemente.

Quellentyp	Elemente *
Oelfeuerung	Al, Si, <u>S</u> , Cl, Fe, Ni, <u>Zn</u>
Holzfeuerung	Al, Si, P, <u>S</u> , Cl, <u>K</u> , <u>Ca</u> , Fe
Kohlefeuerung	<u>Al</u> , <u>Si</u> , <u>P</u> , <u>S</u> , <u>K</u> , <u>Ca</u> , <u>Tl</u> , <u>Fe</u> , Zn
Dieselmotor	Mg, Al, Si, P, <u>S</u> , K, Ca, Fe, Cu
Ottomotor	Si, <u>S</u> , <u>Cl</u> , <u>Fe</u> , Cu, <u>Br</u> , <u>Pb</u>
Industr. Schwerölfеuerung	<u>Al</u> , <u>Si</u> , <u>S</u> , Ca, <u>V</u> , <u>Fe</u> , Ni
Industr. Kohlefeuerung	Mg, <u>Al</u> , <u>Si</u> , <u>P</u> , <u>S</u> , Cl, K, Ca, <u>Fe</u> , Zn, Ba
Kehrichverbrennungsanlage	<u>Al</u> , <u>Si</u> , <u>S</u> , <u>Cl</u> , <u>K</u> , <u>Ca</u> , Cr, <u>Fe</u> , Ni, <u>Zn</u>

* Elemente mit grösseren Flächen sind unterstrichen aufgeführt; beim Rest handelt es sich um Elemente mit geringem Anteil.

charakteristische Unterschiede vor, und einzelne der Quellen sind durch spezielle "Markerelemente" gekennzeichnet. So sind z.B. Ottomotoremissionen bei Verwendung von verbleitem Benzin durch die vorhandenen Bleilinen leicht identifizierbar, ausserdem treten sehr häufig auch die Linien für Br und Cl auf. Bei den mobilen Quellen ist überdies Cu vorhanden, dafür fehlt Zn, das sonst in allen Proben ausser derjenigen der Holzfeuerung vorliegt. Weiter kommt V nur im Staub einer Schwerölfеuerung sowie allenfalls einer Kohlefeuerung vor. In letzterem liegt V dabei immer zusammen mit hohen Konzentrationen an gesteinsbildenden Elementen wie Al, Mg, Si, K, Ca oder Fe vor [166]. Obwohl die Peakflächen nicht direkt mit Elementgehalten korreliert werden dürfen, stellen somit diese Elementmuster in vielen Fällen bei der Quellenidentifikation eine wertvolle Hilfe dar.

c) Strukturelle Untersuchungen

Fig. 33 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Hochauflösungsaufnahmen, auf denen der innere Aufbau von Partikeln aus verschiedenen Quellen ersichtlich ist.

Sie zeigen die typische rondellenartige Struktur, die meist bei derartigen Verbrennungsprozessen entsteht [124,125]. Diese Rondellen weisen ausser bei der Holzfeuerung überall gut ersichtliche Fringes auf, was ebenfalls zeigt, dass ein graphitischer Charakter vorliegt, allerdings mit turbostratischem Aufbau.

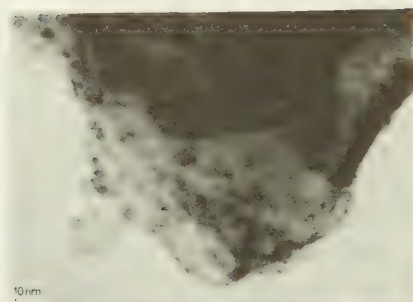
Bei den grossen Teilchen der Proben aus Diesel- und Ottomotor ist dieser turbostratische Charakter viel weniger stark ausgeprägt. Folglich entstanden diese grossen Teilchen vermutlich im Auspuffsystem in Motornähe durch orientiertes Wachstum.

Die kontrastreichen Stellen der Ottomotoremissionen sind ebenfalls kristallin und bestehen vermutlich aus Bleisalzen. Hier wäre für weitergehende Untersuchungen ein STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) sehr nützlich, da damit wie in der gewöhnlichen Rasterelektronenmikroskopie die elementspezifische Röntgenfluoreszenz detektiert werden kann.

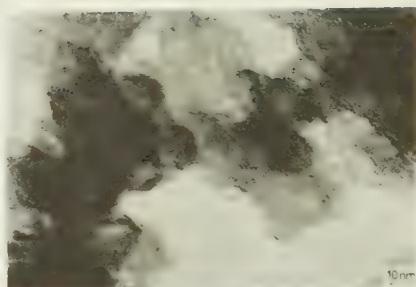
Zur Erhebung verbindungsspezifischer Informationen wurden die Proben auch mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In Fig. 34 ist als Beispiel das Diffraktogramm von Emissionsstaub aus einer Oelheizung aufgeführt, und in Tab. 19 sind die in den entsprechenden Emissionsstäuben gefundenen Verbindungen dargestellt.

Praktisch alle Linien dieses Diffraktogrammes der Oelfeuerungsprobe sind mit $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erklärbar. Diese Zinksalze widerspiegeln die Korrosion der im Oelfeuerungsbau verwendeten verzinkten Rohre.

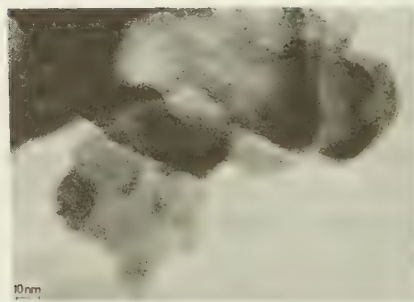
Auch beim Ottomotor liessen sich praktisch alle Linien durch PbBrCl und PbSO_4 (Anglesit) erklären. PbBrCl stellt die primäre Hauptkomponente dar [167], die jedoch zu sekundären Bleisalzen reagiert. PbSO_4 , eines der möglichen Sekundärprodukte, wurde bereits in der Emissionsprobe als zweite Hauptkomponente gefunden, während $\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ein weiteres sehr



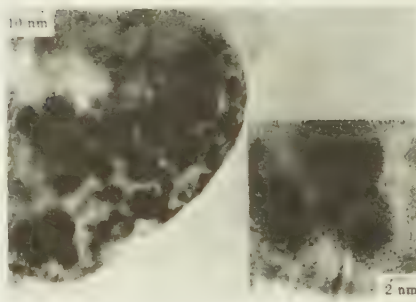
A



B



C



D

Fig. 33. TEM-Aufnahmen von Partikeln aus Oel- und Holzfeuerung (A und B) sowie Diesel- und Ottomotor (C bzw. D).

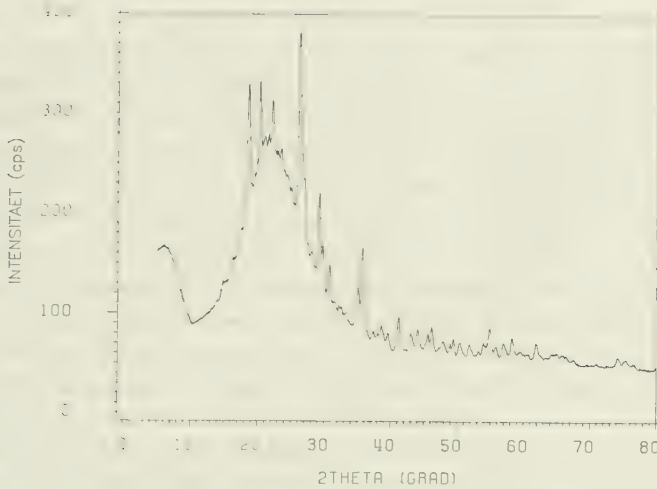


Fig. 34. Diffraktogramm von Emissionsstaub aus einer Oelheizung. (Der hohe Untergrund ist bedingt durch den Quarzfaserfilter.)

Tab. 19. Mittels Röntgendiffraktion gefundene Verbindungen.

Quellentyp	Verbindungen
Oelfeuerung	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Holzfeuerung	Keine
Kohlefeuerung	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , ...
Dieselmotor	Keine
Ottomotor	PbBrCl , PbSO_4
Industr. Schwerölfеuerung	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
Industr. Kohlefeuerung	Quarz, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mullit, ...
Kehrichtverbrennungsanlage	...

häufiges Sekundärprodukt [168] nicht identifiziert wurde. Die Probenahmen am Ottomotor erfolgten im Winter, so dass die in der Verbrennungsluft vorliegende Konzentration an SO_2 und Sulfaten (zusammen mit dem im Benzin vorhandenen Schwefel, max. 0.025 % [26]) offenbar genügte, um bereits einen erheblichen Teil des ursprünglichen PbBrCl in PbSO_4 überzuführen. Im weiteren wurden auch keine Bleioxide gefunden.

Bei den Proben des Dieselmotors und der Holzfeuerung resultierten keine Diffraktionslinien, während bei den übrigen Proben nicht alle identifiziert werden konnten. In den Emissionen der Kohlefeuerung überwiegen Eisenoxide, die vor allem aus Pyrit entstehen [169], sowie verschiedene weitere Verbindungen, die ebenfalls aus den ursprünglichen Kohlebestandteilen gebildet werden. Mullit ist kein natürlich in Kohle vorkommendes Mineral und muss darum während der Verbrennung entstanden sein. Es kristallisiert im Zentrum von Kugeln aus geschmolzenen Aluminosilikaten [169]. Die Menge an gebildetem Mullit ist abhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit, verglichen mit der Kristallisationsgeschwindigkeit aus der Schmelze. Da kleine Partikeln schneller abkühlen als grosse, und da in der Kohle-Hausfeuerung wegen der niedrigeren Temperatur nur sehr wenige geschmolzene Kugeln auftreten, ist Mullit nur in den Emissionen der industriellen Kohlefeuerung zu finden.

Der Staub der Kehrlichtverbrennungsanlage schliesslich ergab ein sehr komplexes Diffraktogramm mit über 100 Linien. Es konnten keine Verbindungen identifiziert werden.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass die oben erwähnten graphitartigen Partikeln wegen ihres turbostratischen Charakters im Röntgendiffraktogramm nicht sichtbar sind.

d) Oberflächenuntersuchungen

Die Oberflächen der untersuchten Partikeln bestehen zum grössten Teil aus C, N, O und S. Die mittels ESCA berechneten Oberflächenkonzentrationen dieser Elemente sind in Fig. 35 dargestellt. Sie zeigt, dass die äussersten Oberflächen dieser Emissionsstäube nicht unbedingt primär aus elementarem Kohlenstoff bestehen müssen, und dass, abhängig von der Verbrennungscharakteristik, ganz unterschiedliche Konzentrationen dieser Elemente

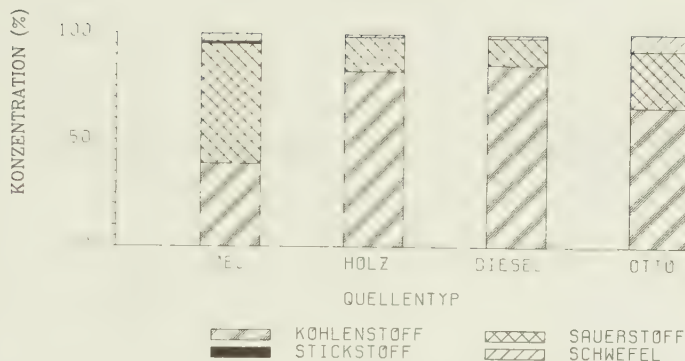


Fig. 35. Gewichtsprozente der Oberflächenkonzentrationen an C, O, N und S für verschiedene Quellentypen.

vorliegen. Weiter sind die sehr niedrigen Stickstoff-Konzentrationen bei allen vier Proben interessant; dies bedeutet, dass die sicher vorhandenen Stickoxide offenbar nicht auf der Partikeloberfläche chemisch gebunden werden (als $R\text{-NO}_x$), sondern nur adsorbiert vorliegen und in der vorherrschenden UHV-Umgebung wieder desorbiert werden.

Dieselben Befunde ergeben sich auch bei der Examination der entsprechenden Peaks: In Fig. 36 sind die N 1s- sowie die S 2p-Peaks für einige der untersuchten Emissionsproben dargestellt. Es ist ersichtlich, dass neben der Oelfeuerungsprobe auch bei den Dieselmotoremissionen eine geringe N-Konzentration vorliegt, die aber sicher weniger als 0.5 % beträgt. Der Stickstoff der Oelfeuerungsprobe hat zudem einen anderen Shift als derjenige des Dieselmotors. Während bei letzterem strukturgebundener Stickstoff ($R\text{-NH}_2$, $R\text{-ONH}_2$ etc.) vorliegt, hat er bei ersterem eher oxidischen Charakter. Dies zeigt, dass nicht nur der Brennstoff, sondern auch die Verbrennungseigenschaften einen wesentlichen Einfluss auf die chemische Beschaffenheit der Oberfläche der emittierten Partikel hat.

Die Holzfeuerungsprobe weist weder N noch S auf. Damit wurden diese Elemente, die beide im Brennstoff vorliegen, bei dieser Probe offenbar nicht an der Oberfläche abgelagert. (Andere Proben ergeben jedoch im EDAX-Spektrum einen S-Peak, vgl. Tab. 18.)

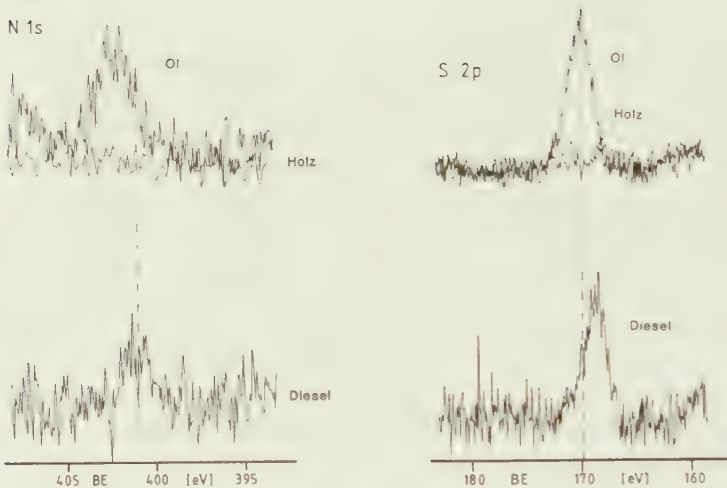


Fig. 36. N 1s- (links) und S 2p-Peaks (rechts) für einige der untersuchten Emissionsproben. Die gestrichelte Linie beim S-Peak stellt die Bindungsenergie für die Oxidationsstufe +VI dar; beim N-Peak ist sie nur zu Vergleichszwecken eingezeichnet.

Auch beim Schwefel ergeben sich Unterschiede zwischen der Oelfeuerung und dem Dieselmotor: Während bei ersterer der Schwefel in der Oxidationsstufe +VI vorliegt (was sich mit den röntgenographisch gefundenen Zinksulfaten deckt), existiert er in letzterem auch in einer niedrigeren Oxidationsstufe (vermutlich +IV).

Auch bei den O 1s- und C 1s-Peaks der untersuchten Proben (Fig. 37) ergeben sich charakteristische Unterschiede: Bei der Dieselmotorprobe liegt der Peak genau auf der Linie für Graphit und zeigt auch dessen schmale, asymmetrische Form. Dass es sich aber trotzdem nur um turbostratischen, parakristallinen Graphit handelt (was auch den elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Befunden entspricht), ist am Fehlen des Plasmonenpeaks ersichtlich, der bei kristallinem Graphit bei einer um 6 eV höheren Bindungsenergie gefunden wird. Bei den übrigen Proben ist der C 1s-Peak

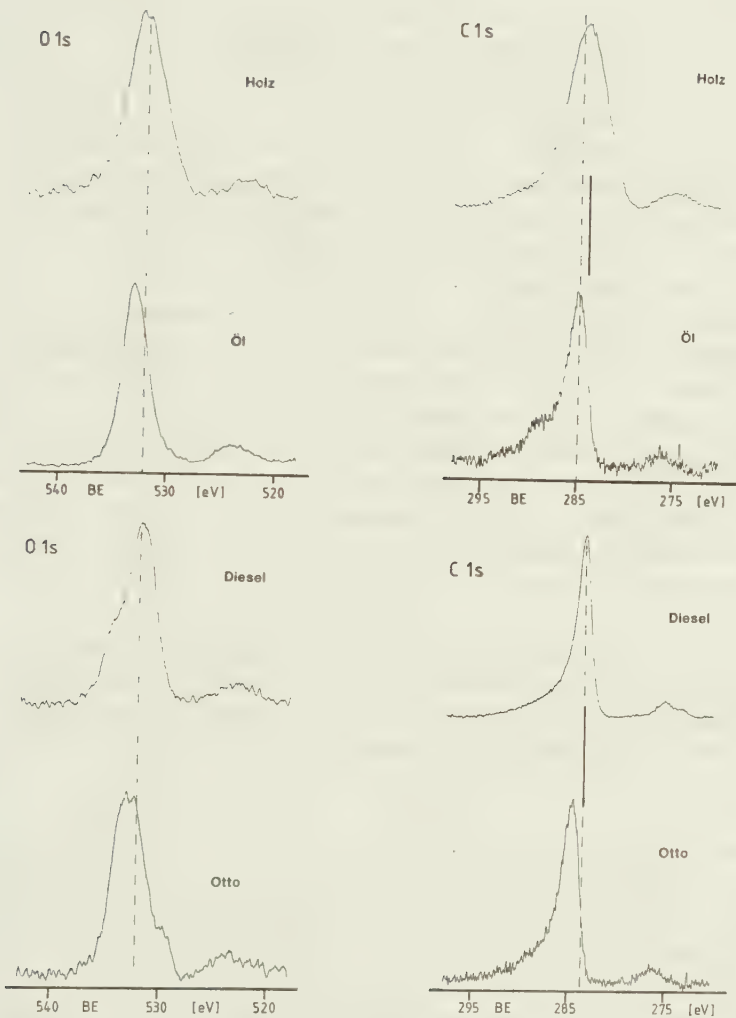


Fig. 37. O 1s- und C 1s-Peaks für die vier untersuchten Emissionsproben. Die gestrichelte Linie ist zu Vergleichszwecken eingezeichnet und bezeichnet beim O 1s-Peak die Bindungsenergie von H_2O ; die ausgezogene Linie beim C 1s-Peak bezeichnet die Bindungsenergie von Graphit. (Der rechts neben dem C 1s-Peak liegende kleine, breite Peak ist ein Core-Level-Satellit.)

breiter und/oder gegen höhere Bindungsenergien verschoben. Die Peakform sowie die gemessenen Bindungsenergien sind bei den Proben des Ottomotors und der Oelfeuerung recht ähnlich und zeigen bei beiden einen graphitischen Anteil, daneben aber auch C-OH-Gruppen sowie bei der letzteren eine zusätzliche Schulter durch Carboxylgruppen. Bei der Probe der Holzfeuerung schliesslich liegt ein Gemisch von Aromaten, Heteroverbindungen und Aliphaten vor, woraus der sehr breite Peak resultiert. (Diese Probe war auch die einzige, die sich bei Zugabe von Immersionsöl braun verfärbte, was zusätzlich den lipophilen Charakter dieser Probe auf Grund der Oberflächenbedeckung mit niedermolekularen organischen Molekülen demonstriert.) Durch den breiten Peak lässt sich mit ESCA theoretisch ein graphitischer Anteil nicht ausschliessen, was sich jedoch aus den elektronenmikroskopischen Befunden ergibt.

Diese Unterschiede widerspiegeln sich auch in den thermoanalytischen Untersuchungen (s. unten) und entsprechen den in der Literatur beschriebenen Unterschieden; so wurden beispielsweise für den graphitischen Anteil an den Gesamtemissionen von partikelförmigem Kohlenstoff 73, 8 und 22 % für Dieselmotor, Ottomotor bzw. Oelfeuerung angegeben [31].

Die O 1s-Peaks beleuchten diese Unterschiede von einer anderen Seite: Die Bindungsenergie bei der Dieselmotorprobe deutet auf einen hohen Anteil von H₂O-Sauerstoff (als adsorbiertes H₂O) hin, während bei den Proben von Ottomotor und Oelfeuerung ein höherer Anteil an gebundenem Sauerstoff (als C-OH) vorliegt.

In Tab. 20 sind die an der Oberfläche der untersuchten Proben vorliegenden Elemente dargestellt, wie sie sich mit Photoelektronenspektroskopie ergeben. Wegen der viel grösseren Empfindlichkeit sind hier wesentlich mehr Elemente zu finden als beispielsweise durch EDAX. Gerade wegen dieser extremen Empfindlichkeit sind aber Interpretationen dieses Elementspektrums schwierig und wären nur bei gleichzeitiger Analyse der zugeführten Luft gesichert.

Die Gegend der Bleipeaks ist für die Ottomotorprobe in Fig. 38 dargestellt.

Tab. 20. Mit ESCA identifizierte Elemente auf den Oberflächen der aufgeführten Proben.

Element	Oel	Holz	Diesel	Otto
B	1s	A, 1s	A, 1s	A, 1s
C	A, 1s	A, 1s	A, 1s	A, 1s
N	A, 1s		1s	A, 1s
O	A, 1s	A, 1s	A, 1s	A, 1s, 2s
F	1s, A			A
Na	A	A, 1s		1s
Mg	A	A	2s	A, 2s
Al	2s, 2p			
Si	2s, 2p	2s, 2p	2s, 2p	
P	2s, 2p	A, 2p	A, 2p	
S	2s, 2p	2p	A, 2p	2p
Cl	2p	2s, 2p	2p	A, 2s, 2p
K		A, 2s, 2p		
Ca	2p, 3p	2s, 2p	2s, 2p	
Ti	A	A, 2p	2p	A
V	A, 2p	A, 2p	2p	
Cr	A		A	A
Mn			2p, 3p	3p
Fe	2p, A, 3s, 3p	2p, 3p	2p	2p, A
Co	A	2p	2p, A	2s, 2p, A, 3s
Ni	2p	3s	A	2p
Cu	2p, A, 3s, 3p	2p, A, 3s, 3p	2p, A, 3s, 3p	2p
Zn	2p, A	2p, A	2p, A, 3s	2p, A
As	3s, 3p	3p		
Br	3p, 3d		A, 3p	3p, 3d
Rb	3p			
Rh				3p, 3d, 4p
Pd				A
Ag		3d	3p	3p
Cd		A, 3p	3p	
In		3d		
Sn	3d	3d	A, 3d	3d
Te				3d
I		4p		
Ba	4d	4s	3p, A	A
Ce	3d		3d, A	
Hg		3d	3p, 4d	
Pb			4d, 4f	A, 4p, 4d, 4f

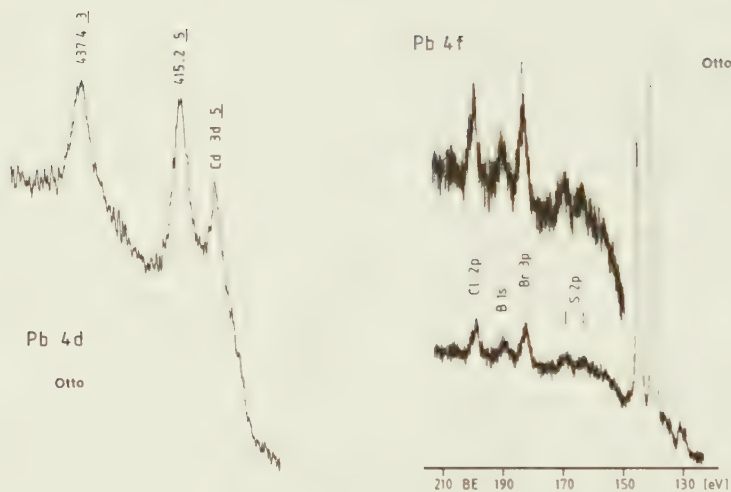


Fig. 38. Pb 4d-Peaks (links) und Uebersichtsspektrum im Bereich der Pb 4f-Peaks (rechts) für die Probe des Ottomotors. (Der Verlauf der Basislinie bei den 4d-Peaks ist auf inelastische Elektronenstreuung zurückzuführen.)

Aus beiden Teilspektren ist ersichtlich, dass Blei nur in einer Oxidationsstufe vorliegt, wie das auch bereits die röntgenographischen Befunde (PbBrCl und PbSO_4) zeigten. Im Gegensatz dazu ergibt sich aber hier eine Nicht-Stöchiometrie: Cl, Br und S ergeben zusammen einen wesentlich geringeren Anteil als Pb. Aus dieser Diskrepanz ist zu schliessen, dass vermutlich die ganze Oberfläche gleichmässig mit anderen Bleiverbindungen (wahrscheinlich Pb-Oxiden) als den oben erwähnten bedeckt ist, die aber als Monoschicht röntgenamorph sind und auf die ganze Probe bezogen einen kleinen Anteil darstellen, wodurch mengenmässig vor allem die oben erwähnten Bleisalze ins Gewicht fallen, die als vergleichsweise grosse Kristalle ($>500 \text{ nm}$) vorliegen.

Das Verhältnis Br:Cl beträgt etwa 1:1, wie dies für PbBrCl zu erwarten ist und durch Ionenchromatographie auch für die Bulkprobe bestätigt wurde (s. unten). Weiter ist bei den 4d-Peaks auch Cadmium zu finden, dass evt. bereits in der Aussenluft vorhanden war.

In Fig. 39 ist schliesslich ein Teil des Uebersichtsspektrums der Dieselmotorprobe.

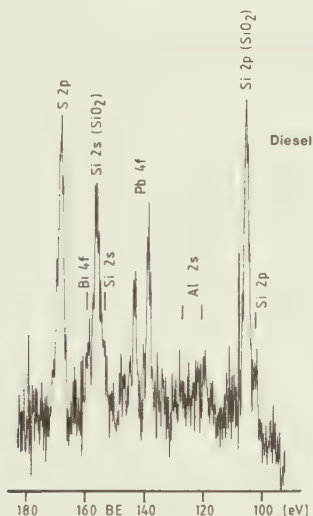


Fig. 39. Ausschnitt aus dem Uebersichtsspektrum der Dieselmotorprobe. (Bi wurde auch durch 4d-, Al durch 2p-Core-Level verifiziert.)

torprobe abgebildet. Neben dem als SiO_2 vorliegenden Filtermaterial ist noch eine weitere Si-Verbindung (vermutlich ternäre Si-Oxide) zu finden. Ausserdem ist auch in dieser Probe Blei vorhanden, das evt. ebenfalls aus der Aussenluft stammt. Dieses Blei stellt übrigens potentiell ein Problem bei Katalysatorautos dar, ist doch eine Katalysatorvergiftung durch in der Ansaugluft vorhandenes Blei nicht auszuschliessen.

e) Thermoanalyse und Ionenchromatographie

Im weitem wurden diese Emissionsproben auch mittels mit Massenspektrometrie gekoppelter Thermoanalyse (TG-MS) sowie mit Ionenchromatographie charakterisiert. In Fig. 40 ist als Beispiel das Thermogramm der Oelfeuerungsprobe abgebildet (G=Masse, T=Temperatur).



Fig. 40. Thermogramm von Emissionsstaub aus einer Oelheizung.

Es zeigt, dass der grösste Massenanteil durch die Zinksulfate gegeben ist, die in drei Stufen entwässert werden, bis schliesslich auch das Zinksulfat selbst zersetzt wird, was am SO- und SO₂-Peak ersichtlich ist. Für CO₂ hingegen weist das Massenspektrum nur einen sehr kleinen Peak auf; ohne MS würde also bei dieser Probe, die vor der Verbrennung auch schwarz war, der Kohlenstoffanteil massiv überschätzt.

Die mittels Ionenchromatographie und Thermoanalyse bestimmten Anteile von wasserlöslichen Ionen, organischem und elementarem Kohlenstoff (definiert als Gewichtsabnahme unterhalb bzw. oberhalb von 350 °C im Sauerstoffstrom bei gleichzeitiger Anwesenheit eines CO₂-Peaks) an der gesamten bis 1000 °C zersetzbaren Masse ist in Tab. 21 dargestellt. Im weiteren ist die Temperatur beim Beginn der Zersetzung des elementaren Kohlenstoffs ($T_{\text{onset}}(\text{C}_e)$) aufgeführt.

Tab. 21. Anteile von wasserlöslichen Ionen, organischem (C_o) und elementarem (C_e) Kohlenstoff (inkl. $T_{\text{onset}}(\text{C}_e)$) in der zersetzbaren Masse verschiedener Emissionen (%) (1).

Quellentyp	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Pb	C_o 2)	C_e 2)	$T_{\text{onset}}(\text{C}_e)$
Oelfeuerung	0.6	0.0	0.04	6.3	.	≤2.0	≤2.0	480 °C
Holzfeuerung	.	.	0.08	0.9	.	38.6	32.2	350 °C
Kohlefeuerung	0.6	0.0	0.12	37.3	.	≤6.5	32.4	450 °C
Dieselmotor	0.4	0.0	0.49	6.9	.	5.9	23.7	550 °C
Ottomotor 3)	1.8	3.4	0.26	3.5	16.8	19.9	9.9	450 °C

1) C_o = organischer Kohlenstoff, C_e = elementarer Kohlenstoff

2) Diese Werte sind als Schätzwerte zu betrachten, da die Verbrennung des Kohlenstoffs oft über einen recht grossen Temperaturbereich erfolgte.

3) PbSO₄ (Anglesit) ist unter diesen Bedingungen stabil; eine Zersetzung erfolgt erst bei 1170 °C [129].

Diese Tabelle zeigt folgendes:

Das molare Verhältnis Cl/Br ergibt sich zu 1.16 und liegt damit nahe beim theoretischen Wert von 1.0 für PbBrCl. Aus den Daten für Br⁻ und SO₄²⁻ berechnen sich die Anteile von PbBrCl und PbSO₄ zu 54.4 bzw. 45.6 %. Dies ergibt für das Br/Pb-Verhältnis einen berechneten Wert von 0.210 und

stimmt damit sehr gut mit dem analytisch bestimmten Br/Pb-Verhältnis überein, das sich zu 0.204 ergab. Dies bestätigt einerseits die obige Vermutung, dass der an der Oberfläche gefundene Bleiüberschuss (gegenüber Br^- , Cl^- und SO_4^{2-}) für die Gesamtprobe nicht ins Gewicht fällt. Andererseits zeigen diese Resultate aber ebenso wie schon die röntgenographischen Befunde, dass das Br/Pb-Verhältnis nicht generell als Indikator für zusätzliche Bleiquellen verwendet werden kann. Das auf Grund der Additivbeimengung im Benzin enthaltene Brom/Blei-Verhältnis liegt zwar in sehr vielen Ländern bei 0.39 [170], was dem stöchiometrischen Verhältnis von Br/Pb in PbBrCl entspricht. Jedoch können schon während oder kurz nach der Emission Neben- bzw. Sekundärreaktionen ablaufen, die zur Bildung von flüchtigen organischen [170,171] oder anorganischen Bromverbindungen führen und damit dieses Verhältnis erniedrigen. Dies erklärt mindestens teilweise die grossen Unterschiede in der Literatur [172]. Andererseits bleiben diese Verhältnisse bei Lagerung in einem geschlossenen Gefäss bei Raumtemperatur stabil: Ein Vergleich von zwei Röntgendiffraktogrammen der gleichen Probe, das erste 11 Tage nach der Probenahme, das zweite nach weiteren zwei Monaten aufgenommen, ergab identische Peakhöhenverhältnisse.

Das Verhältnis C_o/C_e widerspiegelt die bereits mittels ESCA erhaltenen Resultate: Es ist für die Probe der Holzfeuerung mit Abstand am grössten, für diejenige des Dieselmotors dagegen am kleinsten.

Die Temperatur beim Zersetzungsbeginn des elementaren Kohlenstoffs lässt sich ebenfalls in Uebereinstimmung mit den oben erhaltenen Befunden interpretieren: Der Kohlenstoff mit dem ausgeprägtesten graphitischen Charakter (Dieselmotor) ergibt hier die höchste Zersetzungstemperatur, derjenige ohne graphitischen Charakter (Holzfeuerung) die niedrigste.

Als Folge des höheren Graphitisierungsgrades wurden die grösseren Teilchen der mobilen Quellen bei diesem Erhitzen auf 1000°C im O_2 -Strom nicht verbrannt. Diese Inertheit für Graphit ist auch in der Literatur beschrieben [173].

5.2. Spezielle Untersuchungen

a) Emissionen bei nicht-idealer Verbrennung

Oelfeuerungen werden bei Emissionskontrollen mittels der sogenannten Bacharach-Russzahl charakterisiert [108]. Im Normalbetrieb ist vom Gesetzgeber eine Russzahl (RZ) von ≤ 2 erlaubt, und für Anfahrstösse darf die Russzahl 5 nicht überschritten werden. Diese Werte entsprechen einer Emission von 13 bzw. $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [109]. Um abzuklären, ob sich die oben gezeigte Teilchengrössenverteilung bei nicht-idealer Verbrennung gegen grössere Werte hin verändert, wurden Proben bis zu einer Russzahl von 6 genommen. Es zeigte sich, dass über den ganzen Bereich praktisch keine Teilchen $> 5 \mu\text{m}$ entstanden, so dass Russteilchen mit Durchmessern um $20 \mu\text{m}$, wie sie in Fig. 29 dargestellt sind, ausschliesslich industriellen Schwerölf Feuerungen zuzuordnen sind. Das Lichtmikroskop erlaubt damit auch bei nicht-idealer Verbrennung eine Unterscheidung von Schwer- und Leichtölf Feuerung.

b) Schwefelgehalt

Die ESCA-Untersuchung der Dieselmotorprobe ergibt, dass der vorhandene Schwefel an der Probenoberfläche grösstenteils in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Dies lässt auf adsorbiertes SO_2 schliessen. Die Sulfid-Analyse nach einer wässrigen Extraktion ergab aber einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze von 0.1 ppm, was einer extrahierbaren Sulfidmenge von max. $6 \text{ ng}/\text{mm}^2$ Filterfläche entspricht, während bei der Sulfat-Extraktion immerhin ein Wert von $160 \text{ ng}/\text{mm}^2$ resultierte. Dies bedeutet, dass Sulfat zwar extrahiert wird (dies zeigen auch die Extraktionsversuche in Kap. 4), dass aber adsorbiertes SO_2 mit diesem Verfahren nicht registriert werden kann.

Eine quantitative Untersuchung dieser Effekte am Emissionsstaub einer Schwerölf Feuerung mittels verschiedener Extraktions- und Aufschlussverfahren ergab die in Tab. 22 dargestellten Resultate.

Diese Daten machen deutlich, dass ca. 35 % des Gesamtschwefels als SO_2 so stark adsorbiert ist, dass eine wässrige Extraktion weder als Sulfid noch als Sulfat möglich ist. Diese starke Adsorption wurde durch weitere Experi-

Tab. 22. Schwefelgehalt eines Schwerölrusses nach verschiedenen Verfahren.

Verfahren	Schwefelgehalt (%)
Extraktion mit H_2O	2.6
Extraktion mit H_2O nach Plasmaveraschung	2.6
Oxidation mit H_2O_2 , Extraktion mit H_2O	3.3
Aufschluss mit $HClO_4/HNO_3$	4.0
Mikroanalyse (Coulomat, 1300 °C)	3.8
Extraktion mit H_2O , als Sulfit	$<6 \cdot 10^{-3}$

mente bestätigt: Eine Russprobe wurde mittels Thermoanalyse im Vakuum auf 1000 °C erhitzt, ohne dass der Russ verbrannte, was zu einem Gewichtsverlust von 13 % führte. (Die Erhitzung im O_2 -Strom ergab demgegenüber einen Gewichtsverlust von 67 %.) Diese Probe enthielt danach immer noch 2 % S (nach Mikroanalyse). Nach Plasmaveraschung wurde jedoch kein höherer Sulfat-Wert registriert.

Dies führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

Mit dem $HClO_4/HNO_3$ -Aufschluss wird dieses SO_2 zu Sulfat oxidiert.

Bei der Plasmaveraschung dagegen findet vor oder während der Oxidation eine Verflüchtigung statt.

Dies lässt vermuten, dass auch in Immissionsproben wässrige Extraktionen zur Bestimmung von Sulfat einen zu tiefen Wert für Gesamtschwefel ergeben. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass bei Vergleichsmessungen mit Röntgenfluoreszenz meist mehr Schwefel (als Sulfat gerechnet) gefunden wird als bei der wässrigen Extraktion von Sulfat [174]. Diese Differenzen wurden jeweils den Eichungsschwierigkeiten bei der Röntgenfluoreszenz zugeschrieben. Wegen der schlecht abzuschätzenden Absorptionskorrekturen ist bei Röntgenfluoreszenzbestimmungen von Schwefel ein Fehler von 25-30 % durchaus möglich [175]. Dies liegt vor allem daran, dass diese wasserlösli-

chen Schwefelverbindungen (z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) während der Probenahme gegen die rückwärtige Seite des Filters kriechen können, was andere Absorptionskorrekturen notwendig macht.

Es wurde darum auch bei Immissionsproben versucht, den Gesamtschwefel nach Aufschluss mit HClO_4 und HNO_3 zu bestimmen. Hier wurde aber regelmässig nur noch ein Bruchteil der Sulfatmenge, die ohne Aufschluss resultierte, registriert. Dieser Effekt liess sich auch durch eine vorherige Zerstörung des Filtermaterials durch Flusssäure nicht beheben. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht eruiert werden.

Wegen des Fehlens einer genügend empfindlichen und genügend richtigen Methode konnte darum dieser Vergleich nicht durchgeführt werden.

c) Organische Komponenten

Eine Staubprobe einer Schwerölfeuerung wurde auch auf organische Komponenten untersucht. In Fig. 41 sind die mittels GC-MS erhaltenen n-Alkane im Bereich von 10 bis 44 Kohlenstoffatomen dargestellt.

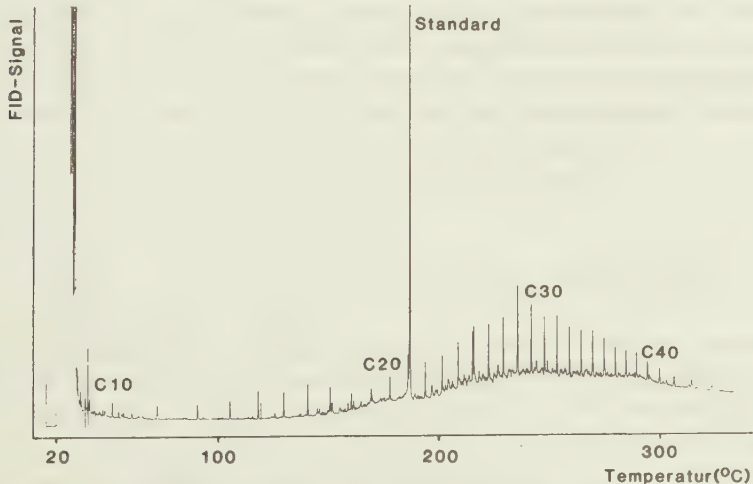


Fig. 41. Gaschromatogramm der Alkanfraktion einer Schwerölfeuerungsprobe. Standard: Stearinsäuremethylester. $\Sigma(\text{C}_{14}\text{-C}_{36}) = 20.2 \mu\text{g/g}$.

Die Menge dieser n-Alkane betrug bezogen auf die Staubmenge ca. 20 ppm. Aus dem Verlauf der Basislinie ist ersichtlich, dass noch weitere, nicht aufgelöste organische Verbindungen in dieser Fraktion enthalten sind. Bei diesen in der Luftanalyse allgemein als NKG (nichtaufgelöstes komplexes Gemisch) bezeichneten Verbindungen handelt es sich vermutlich um zyklische und verzweigte Kohlenwasserstoffe. Die Konzentrationen von geradzahli- gen und ungeradzahli- gen Alkanen sind etwa gleich gross, woraus ein CPI- Index von 0.99 resultiert. Dieser CPI-Index (Carbon Preference Index, $\Sigma(\text{ungeradzahlige Alkane})/\Sigma(\text{geradzahlige Alkane})$ für alle n-Alkane mit mehr als 20 C-Atomen) kann ebenfalls als Herkunftsindiz von Kohlenstoffverbindungen verwendet werden [176]: Ein Wert nahe bei eins deutet auf eine anthropogene, eine Dominanz der ungeraden n-Alkane dagegen auf eine natürliche Quelle. Das abgebildete Chromatogramm ist damit typisch für n-Alkane aus einer anthropogenen Quelle.

Eine Analyse auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) ergab ein Fehlen derartiger Verbindungen. Damit sind also vom gesundheitlichen Aspekt her Partikeln einer Schwerölfeuerung nicht nur wegen ihres grösseren Durchmessers sondern auch wegen ihrer Chemie weniger relevant als beispielsweise diejenigen aus einem Dieselmotor.

Diese Sachverhalte liessen sich auch zur Charakterisierung von Immissionsproben verwenden (Kap. 6).

5.3. Schlussfolgerungen

Bei den vorliegenden Emissionsuntersuchungen handelt es sich teilweise um ein "Screening". Beispielsweise wurden die ESCA-Untersuchungen wegen des hohen Zeitaufwandes dieser Methode nur an je einer Probe durchgeführt. Da aber weniger quantitative als qualitative Merkmale erhoben wurden, ist anzunehmen, dass insbesondere diese qualitativen Aussagen allgemeingültigen Charakter haben. Dies wurde dort, wo mehrere Proben untersucht wurden (beispielsweise in der Lichtmikroskopie) auch bestätigt. Zudem stimmen dort, wo in der Literatur bereits Befunde vorhanden sind, diese mit den vorliegenden überein.

Aus den Figuren 24-31 ist ersichtlich, dass Quellen, die mindestens teilweise auch grössere Partikeln emittieren, meist mittels morphologischer Methoden allein identifiziert werden können. (Eine Ausnahme stellt hier etwa die Unterscheidung graphitartiger Produkte von Diesel- und Ottomotor dar.) Die Grössenverteilung stellt ein weiteres Indiz zur Identifikation dar, wegen der vorliegenden Ueberlappungen (Fig. 32) kann sie allein jedoch nicht genügen.

Generell müssen bei den kleineren Partikeln ($\leq 5 \mu\text{m}$) weitere Methoden zu Hilfe genommen werden. Die Analyse der elementspezifischen Röntgenstrahlung im Rasterelektronenmikroskop erlaubt hier normalerweise eine positive Identifikation von Partikeln aus Ottomotoren (bei verbleitem Benzin) sowie aus industriellen Schweröl- und Kohlefeuerungen.

Mittels Röntgendiffraktion ist normalerweise eine Identifikation von Proben aus residentiellen Oelfeuerungen (durch ein Ueberwiegen von Zinksulfaten), Ottomotoren (durch Bleisalze) und unter Umständen von industriellen Feuerungen möglich.

Die Identifikation der Emissionen aus Ottomotoren durch diese Bleisalze wird sich allerdings mit der zunehmenden Verwendung von bleifreiem Benzin immer schwieriger gestalten. Merkmale, die ihren Ursprung in der Verbrennungscharakteristik der Quelle haben, sind jedoch nicht von diesem Bleigehalt abhängig. So ist durch die Temperatur bei Beginn der Zersetzung des elementaren Kohlenstoffs (Tab. 21) oder durch die Form des C-1s-Peaks in der Photoelektronenspektroskopie (Fig. 37) auch weiterhin eine Unterscheidung der verschiedenen Quellen möglich.

All diesen Befunden ist jedoch gemeinsam, dass es sich um qualitative und nicht um quantitative Merkmale handelt. Dies bedeutet, dass eine Einzelquelle praktisch immer identifiziert werden sollte, dass zudem bei einem Gemisch aus zwei Quellen vermutlich diejenige mit dem höheren Anteil bestimmt werden kann, dass aber eine fundierte Angabe der Prozente in Gemischen im Normalfall nicht gegeben werden kann. (Eine Ausnahme stellt hier die Berechnung des Anteils der Ottomotoremissionen auf Grund des Bleigehaltes dar, vgl. Kap. 6.1.3)

Diese Aussagen sollen im folgenden anhand von Immissionsstäuben überprüft werden.

6. RESULTATE DER IMMISSIONSSTAUBANALYSE

6.1. Untersuchungen an Schwebstaub

6.1.1. Wasserlösliche Ionen

Jede Probenahme verändert die Probe in bestimmter Hinsicht. Dies gilt in spezieller Weise auch für lufthygienische Untersuchungen. Intensiv untersucht wurden die sogenannten Nitrat- und Sulfat-Artefakte bei der Probenahme mit Filtern [177-180]. Insbesondere die basischen Glasfaserfilter (die Immersion eines Filters in 0.05 M KCl ergibt einen pH von 9-10) können Artefakte von bis zu $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Sulfat erzeugen [179]. Analoge Artefakte durch Oxidation von NO_2 zu Nitrat bestehen im Normalfall nicht, hingegen wird HNO_3 vollständig zurückgehalten [179]. Viele dieser Arbeiten sind jedoch Laborstudien, und die Feldstudien sind wegen der zahlreichen Parameter nicht einfach auf unsere Verhältnisse übertragbar.

Es wurden darum Proben, die an der NABEL-Probenahmestelle auf zwei Filtertypen gewonnen worden waren, auf Anionen und Kationen untersucht. Um Vergleichswerte zu haben, wurden neben frischen Proben von 1983 teilweise (soweit vorhanden) auch zwei Jahre gelagerte Proben untersucht. Fig. 42 und 43 zeigen die Resultate für die Anionen- und Kationenbestimmung auf den beiden Filtermaterialien.

Diese Abbildungen enthalten nur die Werte für Nitrat und Sulfat bzw. Ammonium und Kalium, obwohl auch Chlorid und Natrium bestimmt worden waren. Da bei der Probenahme mittels der Zellulosefilter eine derartige Untersuchung nicht vorgesehen war, wurden diese Filter durch das NABEL-Personal von Hand ausgewechselt. Damit ergaben sich bei diesen Filtern relativ hohe, schwankende Blindwerte. Die Glasfaserfilter ergeben bereits von ihrem Material her hohe Na^+ -Blindwerte. Aus diesen Gründen wurde bei beiden Filtertypen auf die Auswertung der Na^+ - und Cl^- -Resultate verzichtet (aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden auch die Cl^- -Werte der Glasfaserfilter ausgeschlossen). Die Ladungsbilanz (Fig. 44) zeigt eine gute Korrelation von Anionen und Kationen auf den Zellulosefiltern, was bedeutet, dass die sauren Konversionsprodukte aus NO_x und SO_2 durch in

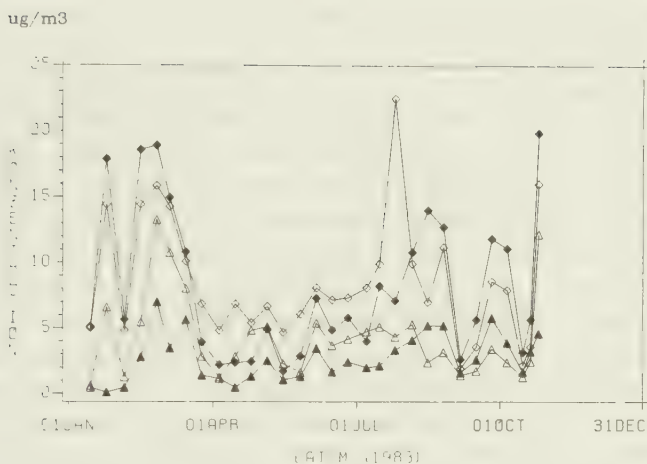


Fig. 42. Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) von NO_3^- und SO_4^{2-} in Luft: Δ = NO_3^- auf Glasfaserfiltern; $\blacktriangle$ = NO_3^- auf Zellulosefiltern; $\diamond$ = SO_4^{2-} auf Glasfaserfiltern; $\blacklozenge$ = SO_4^{2-} auf Zellulosefiltern (NABEL-Messstelle in Zürich).

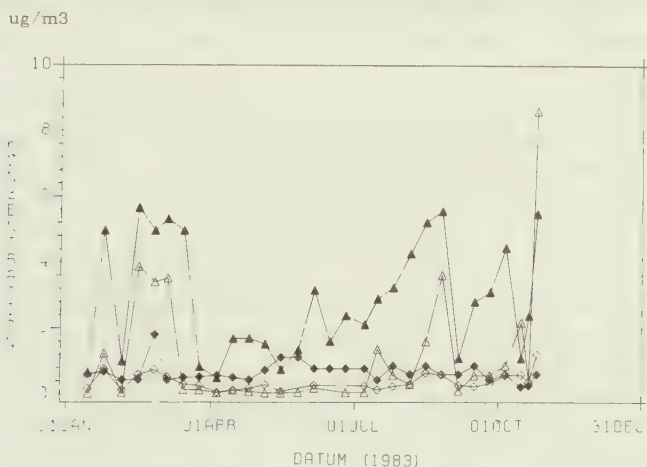


Fig. 43. Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) von NH_4^+ und K^+ in Luft: Δ = NH_4^+ auf Glasfaserfiltern; $\blacktriangle$ = NH_4^+ auf Zellulosefiltern; $\diamond$ = K^+ auf Glasfaserfiltern; $\blacklozenge$ = K^+ auf Zellulosefiltern (NABEL-Messstelle in Zürich).

der Umgebungsluft vorhandenes NH_4^+ zum grössten Teil neutralisiert werden können.

Ähnliche Ergebnisse fanden auch Tanner et al., die nur während seltenen kurzen Perioden eine Uebersäuerung der Aerosole feststellten [181]. Der Neutralisationsgrad ist zudem in städtischen Gebieten höher als in ländlichen, was vor allem zusätzlichen NH_4^+ -Quellen in urbanen Gegenden zugeschrieben wird [181]. (Hier ist festzuhalten, dass dies nur für den Schwebstaub und nicht etwa für den Regen gilt, der überall in industrialisierten Gebieten sauer ist.)

Dieselbe gute Korrelation von Anionen und Kationen ist auch bei den zwei Jahre gelagerten Proben feststellbar (Fig. 45; Glasfaserfilter standen für diesen Zeitraum nur in beschränktem Ausmass zur Verfügung), was bedeutet, dass offenbar eine Lagerung dieser Filter im trockenen Zustand ohne Veränderung der Zusammensetzung über längere Zeit möglich ist.

Dagegen ergeben auf den Glasfaserfiltern im Mittel die Anionen höhere und die Kationen tiefere Werte, wie dies auch aus den Jahresmittelwerten ersichtlich ist (Tab. 23, geschätzt aus je 30 Werten).

Die Differenz beim Kalium ist wegen des beträchtlichen K^+ -Blindwertes bei den Glasfaserfiltern und der etwa zehnmal geringeren Empfindlichkeit von K^+ gegenüber Na^+ nicht signifikant. Die übrigen Unterschiede beruhen auf mehreren Artefakten:

- Wegen des hohen pH's der Glasfaserfilter wird NH_4^+ deprotoniert, wodurch bereits während der Probenahme NH_3 verflüchtigt wird. Im Sommer beträgt dieser Verlust ca. 80 %, während er sich im Winter auf ca. 35 % beläuft.

- Als weiterer Artefakt ist, wie oben erwähnt, die Oxidation von SO_2 zu Schwefelsäure während der Probenahme zu nennen. Nach einem von Coutant entwickelten Modell [182] bestimmen nach Gleichung (6) vor allem die Alkalinität der Filter, die SO_2 -Konzentration und die relative Luftfeuchtigkeit das Ausmass dieser Artefakte.

Dies ergäbe im Winter höhere Artefakte als im Sommer, was nicht mit unseren Resultaten übereinstimmt. Eine genaue Rechnung (dabei wurden für die relative Luftfeuchtigkeit die Daten der Meteorologischen Anstalt in Zürich verwendet [183]) führt zu den Resultaten, die in Fig. 46 dargestellt sind.

nequiv/m³

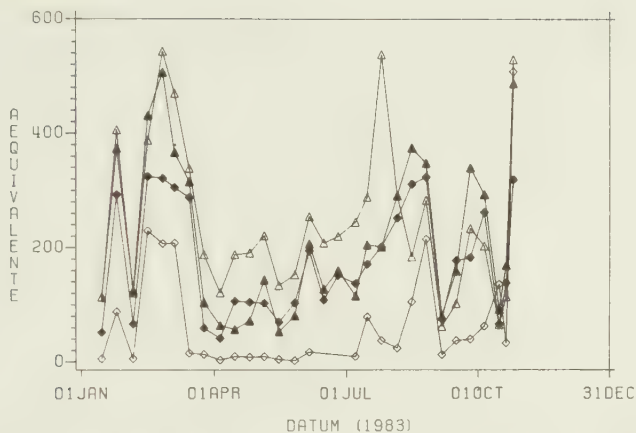


Fig. 44. Ladungsbilanzen (NH_4^+ und K^+ für Kationen, NO_3^- und SO_4^{2-} für Anionen): $\diamond$ = Kationen auf Glasfaserfiltern; $\blacklozenge$ = Kationen auf Zellulosefiltern; $\triangle$ = Anionen auf Glasfaserfiltern; $\blacktriangle$ = Anionen auf Zellulosefiltern (NABEL-Messstelle in Zürich).

nequiv/m³

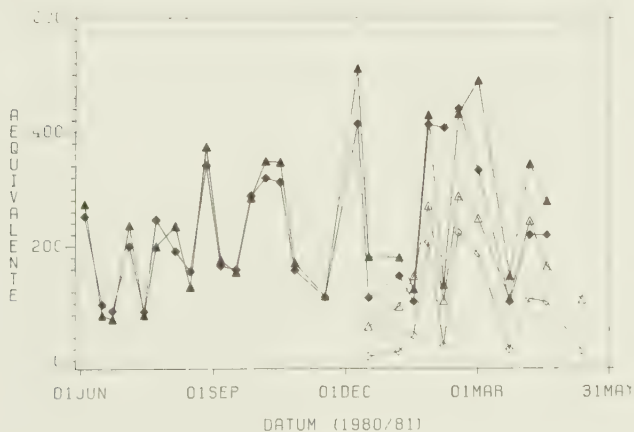


Fig. 45. Ladungsbilanzen (NH_4^+ und K^+ für Kationen, NO_3^- und SO_4^{2-} für Anionen) auf zwei Jahre gelagerten Filtern: $\diamond$ = Kationen auf Glasfaserfiltern; $\blacklozenge$ = Kationen auf Zellulosefiltern; $\triangle$ = Anionen auf Glasfaserfiltern; $\blacktriangle$ = Anionen auf Zellulosefiltern (NABEL-Messstelle in Zürich).

Tab. 23. Jahresmittelwerte wasserlöslicher Ionen nach zwei verschiedenen Probenahmeverfahren (n=30).

Ion	HiVol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	LoVol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Artefakt auf HiVol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Ammonium	1.2	2.9	-1.7
Kalium	0.4	0.7	-0.3
Sulfat	8.5	8.2	0.3
Nitrat	4.3	2.7	1.6
Chlorid	1.4	-	-

$$(6) \text{ Artefakt-SO}_4^{2-} = (48 \cdot A/F) \cdot (0.25 + 1.57 \cdot 10^{-5} \cdot e^{2116/T} \cdot \frac{P^{1/2}}{(1-H)^{1/3} \cdot (1-2Z)^{1/2}})$$

wobei F = Luftvolumen pro Fläche (m^3/cm^2) einer 24-h-Probe

A = Filteralkalinität ($\mu\text{eq}/\text{cm}^2$)

P = Partialdruck von SO_2 (ppb)

Z = Filterblindwert ($\mu\text{eq}/\text{cm}^2$)

T = Temperatur (K)

H = Relative Luftfeuchtigkeit (Dezimalbruch)

Daraus ist ersichtlich, dass das Coutant-Modell die gemessenen Unterschiede zwischen den Glasfaser- und Zellulosefiltern nicht zu erklären vermag. Da eine Artefakt-Sulfat-Bildung auf den Zellulosefiltern auf Grund der guten Uebereinstimmung der Aequivalente eher unwahrscheinlich ist und in der Literatur bisher auch nicht beschrieben wurde, ist anzunehmen, dass noch weitere Einflussgrössen als die im Coutant-Modell erwähnten die Artefakt-Bildung mitbestimmen.

- Betragsmässig noch höher fielen die Nitrat-Artefakte aus, was ebenfalls mit der Literatur übereinstimmt [177-179]. Diese Artefakte beruhen aber

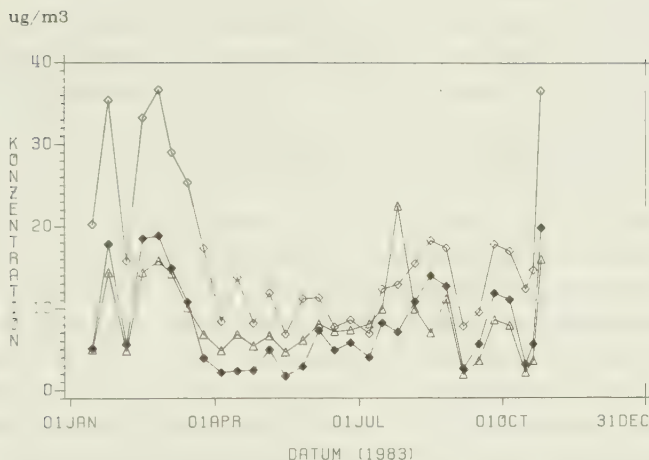
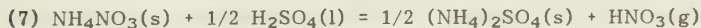


Fig. 46. Berechnung der Sulfat-Artefakte nach dem Coutant-Modell. Δ = SO_4^{2-} auf Glasfaserfiltern; $\blacklozenge$ = SO_4^{2-} auf Zellulosefiltern; $\diamond$ = SO_4^{2-} inkl. Artefakt- SO_4^{2-} auf Zellulosefiltern (NABEL-Messstelle in Zürich).

nicht primär auf der Oxidation von NO_2 , sondern auf der Retention von gasförmigem HNO_3 , das in urbanen Atmosphären in Konzentrationen bis zu $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vorliegen kann [178,179]. Auf neutralen Filtern wird diese gasförmige Salpetersäure nur teilweise zurückgehalten, auf basischen Filtern dagegen zu praktisch 100 % [179]. Die Verhältnisse werden jedoch zusätzlich erschwert durch die Tatsache, dass auf neutralen Filtern ein negativer Nitrat-Artefakt auftreten kann [184], und zwar nach folgenden Gleichungen:



Auf Grund der Entfernung von HNO_3 aus dem Gleichgewicht kann diese Reaktion ein beträchtliches Ausmass erreichen, obwohl bei beiden Gleichungen das Gleichgewicht links liegt.

Damit lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- In Laborstudien gemessene Sulfat-Artefakte stellen normalerweise oberste Grenzen dar; die effektiven Artefakte sind meist weit geringer, da andere Luftfremdstoffe ebenfalls diese basischen Filterstellen besetzen [179].
- Auf Glasfaserfiltern bestimmte Nitratgehalte stellen die Summe von partikelförmigem Nitrat und gasförmiger Salpetersäure dar.
- Es wurde immer wieder betont [185,186], dass durch diese Sulfat- und Nitrat-Artefakte die gravimetrische Gesamtstaubbestimmung verfälscht würde. Dies wird aber durch den negativen Ammonium-Artefakt zumindest teilweise ausgeglichen.
- Als probenahmetechnischer Gesichtspunkt ist zudem festzustellen, dass die Zellulosefilter, denen aufgrund ihrer grossen Porenweite ein schlechter Abscheidegrad zugeschrieben wird, für Sulfat- und Nitrat-Aerosole offenbar einen Abscheidegrad nahe bei 100 % erreichen. (Zellulosefilter sind jedoch aus anderen Gründen für die Aerosolfiltration wenig geeignet.)

Dies zeigt, dass kein Probenahmeverfahren die Wirklichkeit korrekt abbildet, weil jedes Verfahren Artefakte produziert. Die Kenntnis dieser Artefakte ist damit, um richtige Aussagen machen zu können, von ausschlaggebender Bedeutung.

Es wurde auch mittels Röntgendiffraktometrie versucht, diese Verbindungen zu quantifizieren. Die entsprechenden Peaks für Ammoniumsulfat wurden zwar auf allen Filtern gefunden, doch korrelierten diese Peakhöhen nicht mit den mittels IC gefundenen Werten. Ammoniumnitrat konnte auf keinem der Filter identifiziert werden. Dies muss zumindest teilweise auf die oben erwähnte Verflüchtigung von Ammoniak während der Probenahme zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass auf den fast neutralen Quarzfiltern prozentual der grösste Anteil an Ammoniumsulfat gefunden wurde, weist ebenfalls in diese Richtung. Weiter ist anzunehmen, dass diese Salze teilweise auch in röntgenamorpher Form vorliegen.

6.1.2. Mineralische Komponenten

Mineralische Komponenten wurden mittels Lichtmikroskopie und Röntgendiffraktometrie bestimmt. An einer Probe (Filter vom 11. 5. 84) wurden Quarz, Calcit, Eisenoxide und eine Restkomponente (vor allem Tonmineralien) nach dem Verfahren von Draftz durch mikroskopisches Auszählen quantifiziert und mittels Plasmaveraschung normiert (Kap. 4). Als Normierungsfaktor ergab sich ein Wert von 0.5, was bedeutet, dass die lichtmikroskopische Auszählung allein zu einer starken Ueberschätzung der Gewichtsanteile führt. Dieses Phänomen, das auch von Draftz beobachtet wurde [112], ist vermutlich auf Ueberschätzung des Volumens bei nicht-sphärischen Teilchen sowie auf die beobachtete radiale Inhomogenität auf den HiVol-Filtern (Kap. 4) zurückzuführen.

Auf eine mikroskopische Unterscheidung von Quarz und Gips, die sehr ähnliche lichtoptische Eigenschaften haben [16], wurde verzichtet, da die Technik des Dispersion-Stainings (Kap. 4) auf diesen HiVol-Filtern nicht anwendbar war. Für eine sichere Zuordnung wäre hier eine Entfernung der Teilchen von der Filtermatrix notwendig. Die beiden Verbindungen wurden jedoch röntgendiffraktometrisch bestimmt.

Quarz, Gips und Calcit wurden auf allen untersuchten Filtern mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert, während die Klasse der Eisenoxide keine auswertbaren Peaks ergaben. Je ein Peak von Quarz und Calcit ($2\theta=3.44$ bzw. 3.03) wurde, ausgehend von den mikroskopischen Resultaten auf dem Filter vom 11. 5. 84, für die Quantifizierung dieser Verbindungen auf den übrigen Filtern benützt, wobei eine Mittelung der Peakhöhen aus den Diffraktogrammen vor und nach der Plasmaveraschung erfolgte. Weiter wurde das röntgendiffraktometrische Empfindlichkeitsverhältnis von Quarz ($2\theta=3.44$) und Gips ($2\theta=7.63$ und 2.87) mittels Standards ermittelt und daraus die Gipskonzentrationen berechnet. Die Resultate sind in Tab. 25 dargestellt.

6.1.3. Partikelförmiger Kohlenstoff

Partikelförmiger Kohlenstoff weist eine sehr grosse Variabilität auf. So wurden in Immissionsproben folgende Komponenten bestimmt, die alle hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen (Fig. 47):

Feinteiliger Russ, grobkörniger Russ aus einer Schwerölfeuerung sowie Graphit stellen verschiedene Kohlenstoffarten aus Verbrennungsprozessen dar; Pneubetrieb von Motorfahrzeugen weist ebenfalls eine anthropogene Herkunft auf, während Pollenkörner, Pflanzenfasern und Maisstärkekörner natürlichen Ursprungs sind. (Alle Proben liegen auf einer Filtermatrix vor, was wegen der geringen Schärfentiefe des Lichtmikroskops zu Schwierigkeiten bei der Fokussierung führt.) Da bei diesen Teilchen die Morphologie eine herausragende Rolle spielt, war in vielen Fällen der Einsatz einer zusätzlichen Auflicht-Einrichtung mit Schwanenhals sehr gewinnbringend.

a) Graphitpartikeln

An der Probenahmestelle des Gesundheitsinspektorates an der Stampfenbachstrasse in Zürich (citynahes Wohnquartier an stark befahrener Durchgangsstrasse) waren erstaunlich hohe Graphitkonzentrationen festzustellen (0.9 bis $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vgl. Tab. 25), die nicht von der Jahreszeit abhängig waren, aber recht gut mit der Gesamtstaubmenge korrelierten ($r=0.65$, $n=9$). Auf den Filtern von der NABEL-Probenahmestelle (verkehrsabgelegenes Wohnquartier in der City) wurde diese Komponente auch gefunden, jedoch in erheblich geringeren Konzentrationen. Diese Graphitpartikeln wurden bei der Plasmaveraschung im Gegensatz zu den übrigen Kohlenstoffkomponenten nicht oxidiert. Sie konnten darum auf einfache Weise auf den Plasma-behandelten Filtern bestimmt werden. Diese Konzentrationen wurden auf allen Filtern wie folgt ermittelt: Mittels Bildanalyse wurde ihre Gesamtfläche gemessen (wegen ihrer Plättchenform lagen praktisch sämtliche Teilchen auf einer ihrer grossen Flächen). Ebenfalls mikroskopisch wurde eine mittlere Dicke dieser Plättchen bestimmt. Aus dem resultierenden Volumen wurde mittels der Dichte ($\rho=2.25$ für Graphit [16]) der entsprechende Gewichtsanteil bestimmt.

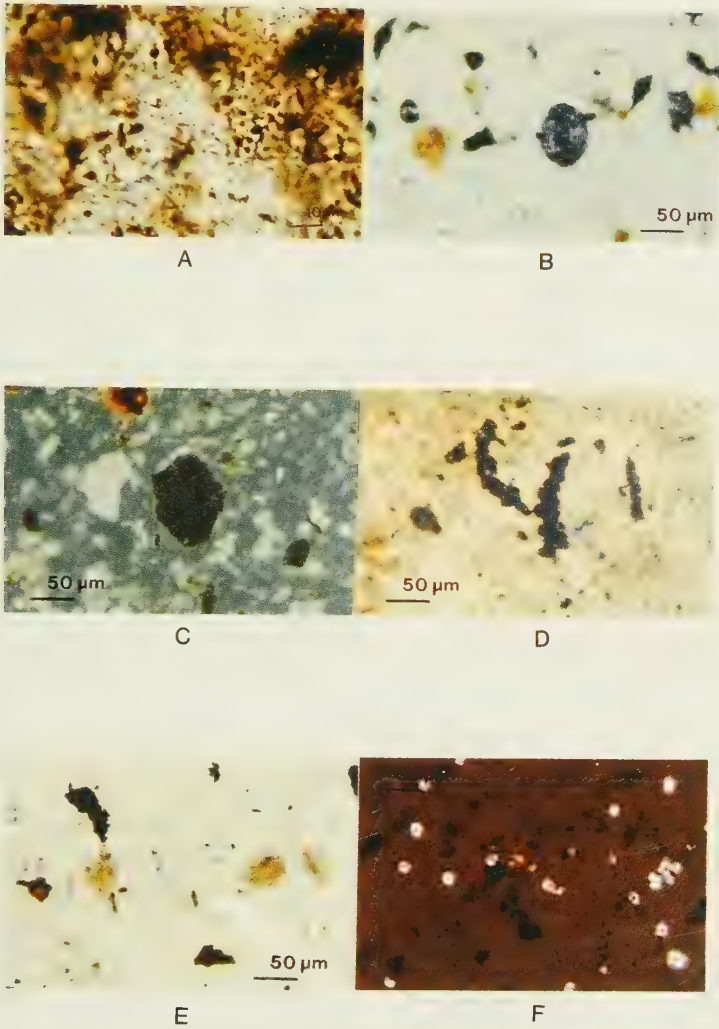


Fig. 47. PLM-Abbildungen von feinteiligem Russ (A), grobkörnigem Russ aus einer Schwerölfeuerung (B), Graphit (C), Pneumabrieb (D), Pollenkörnern (E) und Maisstärkekörnern (F).

In Fig. 48 ist die Gesamtgrössenverteilung sämtlicher gemessener Teilchen dargestellt. (Die Grössenverteilungen auf den einzelnen Filtern ergaben keine signifikanten Unterschiede.)

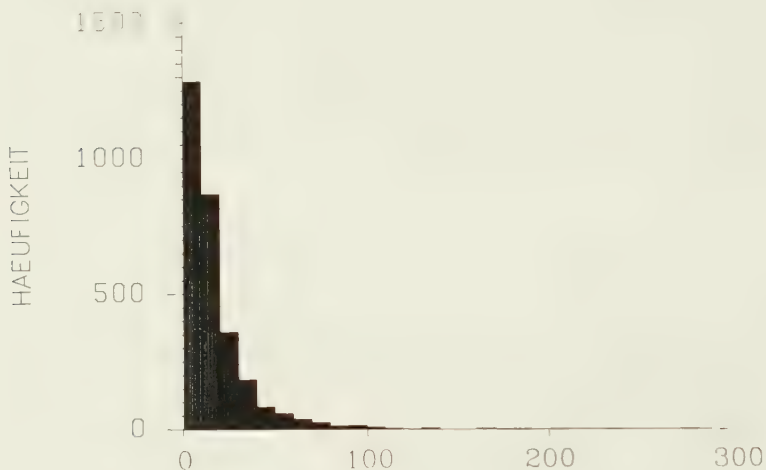


Fig. 48. Grössenverteilung der Graphitpartikeln.

Dabei fällt auf, dass zum Teil sehr grosse Teilchen vorliegen; eine Untersuchung von blossen Auge ergab sogar Teilchen mit $500\mu\text{m}$ Durchmesser. Diese Teilchen haben sehr grosse Sinkgeschwindigkeiten, eine Kugel der Dichte 1 hat beispielsweise bei verschiedenen Durchmessern die Sinkgeschwindigkeiten, wie sie in Tab. 24 dargestellt sind [187].

Dies bedeutet, dass diese Partikeln mit Sinkgeschwindigkeiten von bis zu 1m/sec einer nahen Quelle entstammen müssen. Untersuchungen dieser Partikeln mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie ergaben die gleiche Morphologie wie die grossen Teilchen der mobilen Quellen (Kap. 5). Im TEM waren bei einem Teil dieser Partikeln die gleichen kontrastreichen kristallinen Bereiche sichtbar, die bei den Emissionsproben Bleisalzen zugeordnet worden waren. Die Röntgendiffraktion einzelner Teilchen auf der Gandolfi-

Tab. 24. Sinkgeschwindigkeiten von Partikeln mit Dichte 1 in Abhängigkeit des Durchmessers (nach [187]).

Durchmesser	Sinkgeschwindigkeit
0.1 μm	$8 \cdot 10^{-5}$ cm/sec
1 μm	$4 \cdot 10^{-3}$ cm/sec
10 μm	0.3 cm/sec
100 μm	25 cm/sec
1000 μm	390 cm/sec

Kamera ergab (neben Verunreinigungen wie z.B. Quarz) die Linien für Graphit. Bei der Thermoanalyse zeigte sich, dass diese Partikeln ebenso wenig wie bei den Emissionsproben zersetzt wurden. Damit ist zu schliessen, dass dieser Graphit aus dem Motorfahrzeugverkehr stammt, wobei zwischen Diesel- und Ottomotorfahrzeugen nicht differenziert werden kann. Diese Quelle ist einleuchtend, erfolgten doch die Probenahmen der Immissionsproben 3 m neben der stark befahrenen Strasse.

Die Proben der weniger Verkehr-exponierten NABEL-Messstelle wurden nicht mit Plasmaveraschung behandelt, da die NABEL-Filter einen organischen Binder enthielten, der eine quantitative Auswertung verunmöglichte. Es wurde darum auf diesen Proben auch keine Graphit-Bestimmung durchgeführt. Qualitativ ergab sich aber, dass auch diese Proben Graphitpartikeln enthielten, jedoch in wesentlich geringeren Mengen als die Proben von der Stampfenbachstrasse.

Diese Komponente in Schwebstaubproben wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass sie nur mit einer Kombination von Plasmaveraschung und Lichtmikroskopie der quantitativen Bestimmung zugänglich ist.

b) Pneubrieb

Pneubrieb-Teilchen bestehen aus zigarrenförmigen, sich gegen die Enden verjüngenden Zylindern (Fig. 47). Sie enthalten an den Rändern oft mineralische Partikeln, die vermutlich für den Pneubrieb verantwortlich sind [17]. Das Verhältnis Länge zu Dicke liegt etwa bei 2:1 bis 5:1, und die Länge der Partikeln liegt im Bereich von 5 bis 200 μm .

Sie unterscheiden sich damit durch diese morphologischen Merkmale von den oben beschriebenen Graphitpartikeln. Weiter werden sie im Sauerstoffplasma, im Gegensatz zu den Graphitpartikeln, unter den gewählten Bedingungen verascht.

Die Quantifizierung auf den HiVol-Filtern erfolgte durch Auszählen der Teilchen in den in Kap. 4 beschriebenen Grössenklassen, wobei der gleiche Normierungsfaktor wie bei den mineralischen Komponenten (0.5) verwendet wurde. Es resultierten Werte zwischen 2.0 und 19.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (Tab. 25). Diese hohen Werte deuten ebenfalls darauf hin, dass an dieser Probenahmestelle der Motorfahrzeugverkehr für einen Grossteil der Schwebstaubimmissionen verantwortlich ist.

c) Biologisches Material

Biologische Teilchen sind meist Pollen, Sporen, Pflanzenfasern, andere Pflanzenfragmente, Insektenfragmente und Stärke [17]. Auf den HiVol-Filtern der Stampfenbachstrasse wurden nur Pollen und Pflanzenfasern in messbaren Mengen gefunden, jedoch nur während des Sommers. Der Anteil der Pollen liess sich durch Auszählen sehr gut bestimmen, während der Anteil der Pflanzenfasern wegen ihrer Form nur schlecht zu schätzen war. Die Resultate sind ebenfalls in Tab. 25 dargestellt.

d) Russ

Russ von Immissionsproben wurde, wie in Kap. 4 beschrieben, mittels Plasmaveraschung quantifiziert, wobei Korrekturen für Verluste an wasserlöslichen Salzen sowie für die ebenfalls veraschten Komponenten Pneubrieb, Pollen und anderes biologisches Material durchgeführt wurden. Diese Werte,

die zwischen 7.5 und $40.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen, zeigten keine jahreszeitliche Abhängigkeit, jedoch eine recht hohe Korrelation mit dem Gesamt-Schwebstaub ($r=0.71$, $n=9$). Damit muss eine jahreszeit-unabhängige Quelle für den Grossteil dieses Russes verantwortlich sein. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass die Grössenverteilungen dieser Russpartikeln für Sommer- und Winterproben praktisch identisch sind (Fig. 49).



Fig. 49. Grössenverteilung der Russpartikeln. Oben: Sommerprobe; unten: Winterprobe.

Nach Cass [31] lässt sich bei Abwesenheit anderer Bleiquellen aus dem Bleigehalt des Schwebstaubes der Beitrag der mit verbleitem Benzin betriebenen Motorfahrzeuge zum feinen partikelförmigen Kohlenstoff berechnen (Kap. 2); der Umrechnungsfaktor beträgt beim amerikanischen Benzin (mit einem Bleigehalt von 360 mg/l) 3.8, womit sich für das schweizerische Benzin (150 mg/l) ein Faktor von 9.1 ergibt. (Der bei den hiesigen Autos niedrigere durchschnittliche Benzinverbrauch sollte sich auf den Blei- und den Kohlenstoffausstoss etwa gleich auswirken.) Dies entspricht zwar nicht dem in dieser Arbeit festgestellten Wert (Tab. 21 in Kap. 5), doch muss berücksichtigt werden, dass es sich bei dem hier gemessenen Kohlenstoffwert um einen Schätzwert handelt, der nur von einem Auto stammt, das zudem neu und optimal eingestellt war. Die Bleikonzentrationen wurden mit Inversvoltammetrie bestimmt und lagen zwischen 0.4 und 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die gleichzeitig erhobenen Cadmiumkonzentrationen waren sehr niedrig und von den Filterblindwerten nicht signifikant verschieden; die entsprechenden Resultate fehlen darum in Tab. 25.

Die mit diesem Faktor von 9.1 aus den Bleikonzentrationen berechneten Kohlenstoffkonzentrationen liegen zwischen 4.0 und 12.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und betragen damit etwa die Hälfte des feinteiligen Russes (Tab. 25). (Es handelt sich hier um den feinen Kohlenstoffanteil im Korngrößenbereich $\leq 10 \mu\text{m}$ [31], weshalb die oben beschriebenen Graphitpartikeln, die massenmässig zum grössten Teil zur groben Fraktion gehören, ausgeklammert wurden.)

Der Rest dieser Komponente ist auf Grund der in Kap. 2 beschriebenen Tatsachen grösstenteils den dieselbetriebenen Motorfahrzeugen zuzuschreiben, womit an dieser Probenahmestelle (Stampfenbachstrasse) der Motorfahrzeugverkehr als Hauptverursacher dieses feinteiligen Russes angesehen werden muss. Dies wird auch durch die fehlende Jahreszeitabhängigkeit und den hohen Anteil an Graphitpartikeln und Pneumabrieb bestätigt.

e) Schwerölruss

Auf allen HiVol-Filtern der Stampfenbachstrasse wurden die runden, schwammartigen Teilchen aus Schwerölfeuerungen (Kap. 5) gefunden, jedoch immer in geringen Konzentrationen ($\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

6.1.4. Uebersicht

In Tab. 25 sind die nach dem Verfahren von Draftz erhaltenen Resultate dargestellt.

Eine etwas gröbere Aufteilung der gefundenen Komponenten ist für alle neun untersuchten Proben auch in Fig. 50 dargestellt.

Ausser den Pollen zeigt keine der Komponenten von den Proben der Stampfenbachstrasse einen Jahresgang, vielmehr ergeben sich praktisch konstante Verhältnisse bezüglich Gesamtschwebstaub. Dies äussert sich auch in relativ hohen Korrelationskoeffizienten: Ausser für die mineralischen Komponenten Gips (0.27) und Calcit (0.29) sowie für Pneuabrieb (0.43) ergeben sich durchwegs Werte über 0.55 ($n=9$). Blei und Nitrat zeigen den höchsten Korrelationskoeffizienten aller bestimmten Komponenten ($r=0.94$, $n=9$), was einerseits auf eine gemeinsame Quelle hindeutet (Motorfahrzeuge), andererseits aber auch zeigt, dass die Umwandlung der Stickoxide in HNO_3 recht schnell verläuft.

Ein Vergleich von Tab. 25 mit den amerikanischen Daten (Tab. 3) ergibt, dass bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben der Russanteil höher ist als bei den entsprechenden amerikanischen Proben, was sich durch die hohe Verkehrsdichte bei der hiesigen Probenahmestelle erklären lässt. Dagegen ist der mineralische Anteil vor allem wegen der Absenz nicht-asphaltierter Strassen geringer. Weitere in Tab. 3 enthaltene Komponenten wie etwa Kohleflugasche wurden bei den vorliegenden Proben nicht gefunden und sind darum in Tab. 25 nicht aufgeführt.

Tab. 25 zeigt, dass mit dieser Methodik auch in der Schweiz eine Unterteilung in die von Draftz vorgeschlagenen Kategorien durchführbar ist. Diese Daten sind jedoch von unterschiedlicher Genauigkeit: Daten, die auf der Untersuchung eines Filtersektors beruhen, sind wegen der erwähnten radialen Inhomogenität mit einem wesentlich geringeren Fehler behaftet als diejenigen, die mit anderen Filterausschnitten erhoben wurden. Bei Daten, die aus einer mikroskopischen Auszählung stammen, ist zu beachten, dass nur dank der Normierung auf Grund der Gewichtsverluste bei der Plasmaveraschung eine akzeptable Richtigkeit erzielt werden konnte.

Tab. 25. Zusammensetzung von Schwebstaubproben eines citynahen Wohnquartiers an einer stark befahrenen Durchgangsstrasse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (1).

	Datum									
	23.11.83	9.12.83	3.2.84	16.4.84	18.4.84	25.4.84	2.5.84	9.5.84	11.5.84	
<u>Mineralische Komponenten</u>										
Quarz	20.1	3.5	9.5	14.7	18.0	15.7	24.2	27.1	7.6	
Calcit	6.6	1.2	3.7	3.4	1.0	4.9	11.1	5.2	1.6	
Gips	4.6	1.0	3.2	3.9	5.0	1.5	2.2	3.2	0.8	
Andere	23.0	9.4	3.7	23.6	5.7	16.3	2.0	13.2	9.8	
<u>Sekundärprodukte</u>										
Ammoniumsulfat	19.0	25.4	9.8	13.5	13.5	11.4	10.7	19.3	14.9	
Ammoniumnitrat	12.3	11.2	5.7	8.0	6.8	6.2	6.2	10.6	5.9	
<u>Primärteilchen mobiler Quellen</u>										
Graphit	4.2	0.9	1.6	2.5	2.7	2.0	2.2	5.8	3.4	
Pneuantrieb	10.6	2.0	5.0	11.8	12.6	5.1	5.2	10.4	4.0	
Blei (als Bleisulfat)	2.1	1.7	1.0	1.4	1.1	0.6	1.1	1.6	0.8	
Russ aus Ottomotoren	12.9	10.5	6.0	8.9	7.1	4.0	6.8	9.9	4.9	
Russ aus Dieselmotoren (2)	14.7	30.2	4.8	8.3	0.4	22.2	8.7	21.6	7.0	
<u>Industrielle Feuerungen</u>										
Schwerölruss	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	
<u>Biologisches Material</u>										
Pollen	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	6.2	4.2	
Pflanzenfasern	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	<1.0	2.0	<1.0	
Total	130.0	97.1	54.1	99.9	73.9	90.3	83.8	136.4	65.5	

(1) Komponenten mit Bezeichnung "<" wurden nicht in die Normierung einbezogen.

(2) Inkl. (geringer) Anteil an feinteiligem Russ aus Hausfeuerungen.

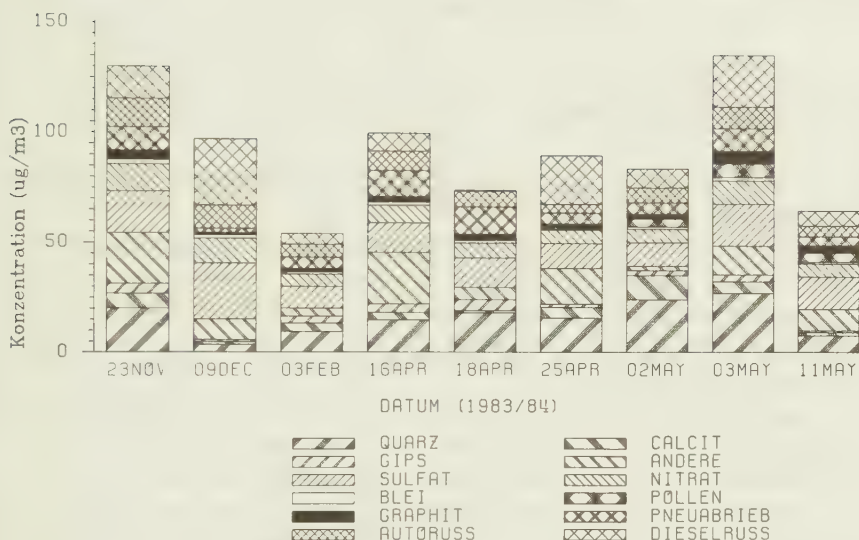


Fig. 50. Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) der Hauptanteile in den untersuchten Schwebstaubproben. Probenahmeort: stark befahrene Durchgangsstrasse in citynahem Wohnquartier der Stadt Zürich (Stampfenbachstrasse).

Die Werte für den Anteil der Benzinmotorfahrzeuge am feinteiligen Kohlenstoff, die auf Grund amerikanischer Daten aus den Bleikonzentrationen berechnet wurden, sind insofern mit Vorsicht aufzunehmen, als diesbezügliche europäische Untersuchungen an moderneren Autos völlig fehlen. Mit der zunehmenden Einführung der Katalysatortechnik wird sich jedoch dieses Problem mit der Zeit von selbst lösen, da bei Autos mit katalytischer Abgasreinigung die Emissionen von partikelförmigem Kohlenstoff wesentlich geringer sind (Kap. 2).

Trotz dieser Vorbehalte sind die vorliegenden Daten von grosser Bedeutung, zeigt doch ein Vergleich mit anderen rezeptor-orientierten Techniken (Tab. 4), dass nur so eine derart feine Aufteilung von Quellenanteilen möglich ist. Gerade für die Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoff-Kom-

ponenten besteht keine Alternative zum morphologischen Rezeptormodell, da jede andere Methode weniger Information liefert.

6.1.5. Weitere Untersuchungen

Eine Schwebstaubprobe von der Stampfenbachstrasse wurde auch mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht (Fig. 51).

Das Elementspektrum gleicht denjenigen der Proben aus den mobilen Quellen (Kap. 5), wobei jedoch die lithophilen Elemente zusätzliches Gewicht erhalten, was beispielsweise an einem höheren Ca-Peak ersichtlich ist.

Ein ähnliches Bild wie bei den Proben der mobilen Quellen ergibt sich auch beim Kohlenstoff (Fig. 52).

Es resultiert ein relativ scharfer Peak, der gegenüber Graphit zu leicht höheren Bindungsenergien verschoben ist, was bedeutet, dass an der Oberfläche dieser Probe nur ein geringer Anteil an aliphatischem oder oxidischem Kohlenstoff vorliegt. Ein Vergleich mit den Resultaten der Emissionsuntersuchungen lässt schliessen, dass dieser Kohlenstoff etwa zu gleichen Teilen aus Diesel- und Benzinmotoren stammt, was mit den obigen Untersuchungen in Uebereinstimmung steht. Weiter zeigt sich, dass offenbar zwischen Emission und Probenahme praktisch keine photochemischen Oxidationsprozesse abliefen, was ebenfalls auf eine kleine Distanz zur Quelle hindeutet.

Die an dieser Probe gemessene Stickstoff-Bindungsenergie deutet auf das Vorliegen von C-N-Verbindungen, während Ammonium- und Nitratverbindungen fast völlig fehlen. Diese Diskrepanz zu den ionenchromatographischen Untersuchungen lässt sich jedoch mit der Flüchtigkeit dieser Verbindungen erklären.

Weiter ergibt sich, dass der grösste Teil des Schwefels in Form von Sulfat vorliegt, und dass zumindest auf dieser Immissionsprobe kein Sulfit festzustellen ist.

Damit bestätigen diese Ergebnisse die obigen Resultate; die Methode der Photoelektronenspektroskopie ist jedoch wegen der langen Aufnahmezeiten, die von der geringen Photoemission dieser Proben herrühren, nicht für Routineuntersuchungen bei derartigen Problemen geeignet.

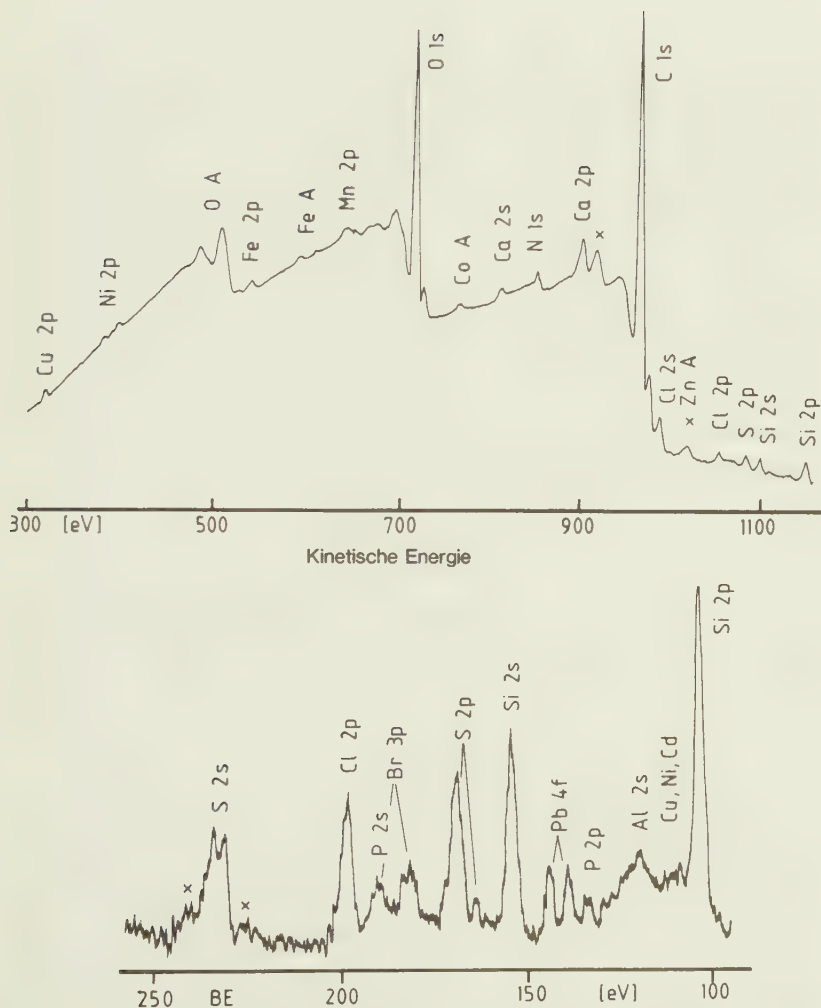


Fig. 51. Oben: ESCA-Uebersichtsspektrum einer Schwebstaubprobe (Stampfenbachstrasse, 16. 4. 84). Unten: Ein Ausschnitt davon. (Die mit x bezeichneten Peaks entstammen den Mo-Klammern des Geräts.)



Fig. 52. C 1s-Peaks der untersuchten Immissionsprobe (Stampfenbachstrasse, 16. 4. 84) und der Emissionsprobe aus dem Ottomotor (Kap. 5). Ausgezogene Linie: Bindungsenergie von Graphit.

6.2. Untersuchungen an Staubbiederschlag

Das Bergerhoff-Verfahren eignet sich an und für sich für die Bestimmung der Gesamtmenge sowie einzelner Inhaltsstoffe wie z.B. Blei oder Cadmium des Staubbiederschlages [24,102,188]. Für die Durchführung von quellen-spezifischen Untersuchungen erwies es sich aber als ungeeignet. Wasserlösliche Komponenten lagen in umkristallisierter Form vor, und auch nicht-umkristallisierte Komponenten konnten nur als Agglomerate mit anderen Luftfremdstoffen gewonnen werden. Ausserdem ergab sich im Elementspektrum des Rasterelektronenmikroskops immer eine sehr hohe Cu-Linie, die von der Zugabe des Kupferdrahtes als Fungizid herrührte.

Aus diesen Gründen liess sich am Bergerhoffstaub keine Quellenzuordnung durchführen.

Das Folienverfahren erlaubt unter gewissen Umständen eine derartige Quellenuntersuchung, doch müssen bestimmte Gegebenheiten beachtet werden. Beispielsweise sind nasschemische Methoden etwa zur Sulfat- oder Bleibestimmung nicht sinnvoll oder mit grossen Fehlern behaftet. Ausserdem sind direkte Vergleiche mit der Schwebstaubcharakterisierung schwierig. Wegen der grössenabhängigen Depositionscharakteristik ergibt sich eine Grössenverteilung, die gegenüber dem Schwebstaub deutlich zu grösseren Durchmessern hin verschoben ist. So war beispielsweise der Anteil der feinteiligen Russpartikeln, die anzahlmässig in den Schwebstaubproben überwogen (Fig. 47 A), praktisch vernachlässigbar, dafür ergab sich auf den Folien ein höherer Anteil an Teilchen aus einer Schwerölfeuerung als bei den Schwebstaubfiltern.

Trotzdem eignet sich dieses Verfahren gerade bei der Suche nach spezifischen Emittenten sehr gut; als Beispiel sind in Fig. 53 bei Zugsbremsungen entstandene Partikeln abgebildet, die auf einer Folie eingefangen worden waren.

6.2.1. Schnee- und Regenproben

Die untersuchten Schnee- und Regenproben von der Probenahmestelle in Dübendorf ergaben folgende Befunde:

In der frisch gefallenen Schneeprobe vom 3./4. 1. 85 wurde ein sehr niedriger CPI-Index festgestellt [106]. Da dieser Index ein Mass für den Anteil an natürlichen Alkanen darstellt (Kap. 5.2.3), musste diese Probe einen hohen Anteil an natürlichen Alkanen enthalten. Mittels Lichtmikroskopie liess sich zeigen, dass diese Probe sehr viel Maisstärke enthielt (Fig. 47); der hohe Anteil an natürlichen Alkanen stammt damit vermutlich aus dieser Maisstärke (zur Zeit der Probenahme, die neben einem Maisfeld erfolgte, herrschte ein relativ starker Schneesturm).

Beim Vergleich von Proben mit verschieden langer Trockendeposition ergab sich eine Zunahme der Alkane aus anthropogenen Quellen, nicht jedoch der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe [106]. Die lichtmikroskopische Untersu-

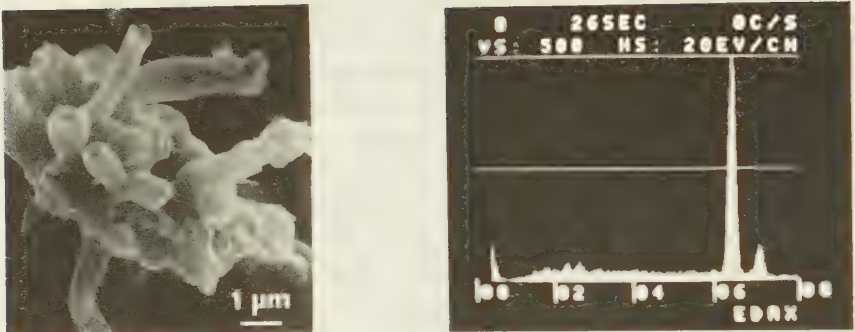


Fig. 53. Immissionsprobe, erhoben mit der Folientechnik im Hauptbahnhof der Stadt Zürich. Links: REM, rechts: EDAX (Fe K α und K β).

chung zeigte, dass diese Zunahme durch den erhöhten Anteil an Schwerölruss zu erklären ist. (Wegen seines relativ grossen Teilchendurchmessers wird dieser Schwerölruss primär durch Trockendeposition aus der Atmosphäre entfernt.)

6.2.2. Ein praktisches Anwendungsbeispiel

Auf Grund mehrmaliger lokaler russartiger Niederschläge stellte eine Firma Schadenersatzansprüche an eine benachbarte Emittentin. Als aber etwas später ein gleichartiger Niederschlag auch an einem anderen Ort auftrat, liess sich diese Schadenersatzklage nicht mehr aufrechterhalten. Die zuständige Behörde bat darum um ein Gutachten in dieser Angelegenheit.

Durch Vergleich dieser Immissionsproben mit den entsprechenden Emissionsproben (Kap. 5) liess sich einfach zeigen, dass es sich bei beiden Niederschlägen um Russniederschläge handelte, die jedoch nicht aus derselben

Quelle stammten. Beim wiederholten Niederschlag handelte es sich um Russ aus einer Schwerölfeuerung, beim zusätzlichen am andern Ort aufgetretenen jedoch um solchen aus einer industriellen Kohlefeuerung. Da die beklagte Emittentin tatsächlich eine Schwerölfeuerung betrieb, lieferten diese Tatsachen weitere wichtige Grundlagen für die Beurteilung der Klage. (In der Zwischenzeit wurde die entsprechende Anlage durch eine neue, schadstoffärmere ersetzt.)

7. FAZIT: WAS LEISTET DIE REZEPTORORIENTIERTE METHODIK?

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, dass mit dieser Art von rezeptorotientierter Methodik eine sehr detaillierte Charakterisierung von atmosphärischem Staub durchführbar ist. Trotz den teilweise inhärent hohen Fehlergrenzen einzelner Methoden ist sie gegenüber einem anderen Vorgehen konkurrenzlos, da mit keinem anderen ein ähnlich detailliertes Bild der Immissionssituation erhältlich ist.

Damit erhält diese Methodik grösste Bedeutung bei Nicht-Einhaltung des in der Luftreinhalteverordnung vorgesehenen Grenzwertes für Schwebstaub, da sie die Gründe für diese Nicht-Einhaltung zu liefern vermag.

Die vorliegenden Arbeiten zeigen weiterhin, dass die Sekundärprodukte Nitrat und Sulfat mit der Ionenchromatographie sehr einfach quantitativ zu bestimmen sind, während sie einer mikroskopischen Quantifizierung nicht zugänglich sind.

Ähnliches gilt auch bei quantitativen Bestimmungen von feinteiligem Russ: Wegen der grossen Anzahl sehr kleiner Teilchen sowie wegen der grossen Unsicherheiten für den einzusetzenden Wert der Dichte (wegen der Variabilität der Porosität kann bei diesen Partikeln die Dichte über einen sehr grossen Bereich schwanken) ist auch hier der Einsatz einer chemischen Methode sinnvoll. Auch mit dem Mikroskop allein ist jedoch bei dieser Komponente eine qualitative Aussage möglich, die in vielen Fällen, vor allem bei einer dominanten Quelle, auch ohne chemische Methoden eine Quellenidentifikation ermöglicht.

Als quantitative Methode ist dabei sicher die Plasmaveraschung am elegantesten; es wäre aber zu untersuchen, ob mit einer Temperung bei ca. 500 °C und Bestimmung der Gewichts Differenz (bei einer Korrektur für die zusätzlich auftretenden Effekte) ähnliche Resultate erzielbar wären.

Gerade bei diesen beiden Hauptkomponenten, die zusammen meist etwa zwei Drittel des Gesamtschwebstaubes ausmachen, genügt damit für eine quantitative Aussage die mikroskopische Methode allein nicht.

Der Vergleich der Befunde in Kap. 5 und 6 zeigt, dass sich morphologische Merkmale im allgemeinen konservativ verhalten, d.h. sie sind während der Transformation wenig Veränderungen unterworfen. Eine Ausnahme bildet hier allerdings die Grössenverteilung, die sich auf Grund der grössenabhängigen Sedimentation zu kleineren Partikelgrössen hin verändert. Gerade bei diesem Merkmal ist jedoch auch ohne diesen Effekt eine Quellenidentifikation in gewissen Fällen schwierig, da sich die Bereiche der verschiedenen Quellen überlappen können.

Wegen dieses konservativen Verhaltens stellen morphologische Methoden ein sehr gutes Hilfsmittel zur Herstellung von Beziehungen zwischen Quelle und Rezeptor dar.

Alle partikelbezogenen Untersuchungen haben inhärent den Nachteil, dass erst bei einer grossen Anzahl von Teilchen die Standardabweichung in Bereiche sinkt, die mit anderen analytischen Verfahren vergleichbar ist. Eine quantitative Bestimmung der Anteile von verschiedenen Quellen ist darum mit partikelbezogenen Methoden meist mit einem grossen Zeitaufwand verbunden. In vielen Fällen ist darum die Bildanalyse ein wertvolles Hilfsmittel. Sie lässt sich jedoch nicht überall einsetzen.

Strukturelle Informationen mittels Röntgendiffraktion können unter Umständen ebenfalls zur Herstellung von Beziehungen dienen, dabei sind jedoch verschiedene Gegebenheiten zu beachten: Wegen der schon erwähnten schlechten Empfindlichkeit der Röntgendiffraktion sind Merkmale in Immis-sionsproben vielfach nicht oder nur schwach wiederzufinden; als Beispiel seien hier etwa die Zinksulfate aus Oelfeuerungen oder die Bleisalze aus dem Strassenverkehr erwähnt, die ohne Aufkonzentrierung durch Entfernung von dem Filtermaterial meist nur in Spezialfällen nachweisbar sind. Eine derartige Extraktion würde auch das Problem der radial inhomogenen Filterbelegung lösen. Diese Variante ist jedoch auch nicht ohne Tücken, insbesondere ist umstritten, ob sich alle Teilchen quantitativ vom Filtermaterial entfernen lassen.

Ausserdem verhalten sich diese Merkmale oft nicht konservativ; gerade bei den Bleisalzen ist eine ausgedehnte Transformationschemie bekannt [167].

Der Einsatz weiterer Methoden, wie etwa die Photoelektronenspektroskopie oder die Transmissionselektronenmikroskopie kann zur Lösung bestimmter Spezialprobleme angezeigt sein, für den Einsatz in der Routine sind sie jedoch zu aufwendig. Generell zeigen die Befunde, dass mit einfachen und preisgünstigen Methoden (d.h. nur mit Lichtmikroskopie, Plasmaveraschung, Ionenchromatographie und einer nachweisstarken Methode zur Bleibestimmung) bei entsprechender Erfahrung praktisch der gleiche Detaillierungsgrad erreicht werden kann. Insbesondere erwies sich bei der Unterscheidung von verschiedenen Luftfremdstoffen mit Kohlenstoff als Hauptkomponente, wie z.B. feinteiliger Russ, Russ aus Schwerölfeuerungen, Graphit, Pneuabrieb, Pollenkörnern, Maisstärke und Pflanzenfasern die Lichtmikroskopie als sehr probates Mittel. Auch mineralische Komponenten konnten teilweise mit dem Lichtmikroskop allein charakterisiert werden.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Es besteht ein zunehmender Bedarf nach Methoden, die es erlauben, die Quellenanteile von Luftfremdstoffen an einem bestimmten Ort zu ermitteln. Staub ist auf Grund seines hohen Informationsgehaltes für derartige Untersuchungen geradezu prädestiniert.

Basierend auf diesen Gegebenheiten wurden Untersuchungen an partikelförmigen Emissions- und Immissionsproben durchgeführt, mit folgenden Zielen:

- Ermittlung charakteristischer Merkmale von Emissions- und Immissionsstäuben, die Zusammenhänge zwischen dem Rezeptor und der Quelle zu liefern vermögen.
- Charakterisierung des atmosphärischen Staubes in der Stadt Zürich auf einem möglichst hohen Detaillierungsniveau.
- Evaluation der Möglichkeiten, das Methodenspektrum mit möglichst wenig Informationsverlust einzuschränken.

Zu diesem Zweck wurden für die Probenahme auf der Immissionsseite neben sogenannten High-Volume-Samplern auch eine Folientechnik sowie das Bergerhoffverfahren eingesetzt. Das HiVol-Verfahren erwies sich für quantitative Zwecke als am besten geeignet. Die Folientechnik wurde bei der Suche nach spezifischen Luftfremdstoffen als sehr nützlich befunden, während das Bergerhoffverfahren für derartige quellenspezifische Untersuchungen ungeeignet war.

Auf der Emissionsseite wurden zwei Filterkopfgeräte und ein einfaches, auf der Folientechnik basierendes Impaktionssystem eingesetzt. Letzteres erlaubte eine sofortige mikroskopische Examination der Probe, während erstere für quantitative Untersuchungen besser geeignet waren. Wo vorhanden, wurden auch Bulk-Proben aus Filteranlagen untersucht. Es wurden die folgenden Quellentypen in die Untersuchungen einbezogen:

- Kleinere stationäre Quellen (Oel-, Holz-, Kohle- und Gasfeuerung)
- Mobile Quellen (Diesel- und Ottomotor)
- Industrielle stationäre Feuerungen (Schweröl- und Kohlefeuerung, Kehrichtverbrennungsanlage)

Die gewonnenen Proben wurden mit Lichtmikroskopie, teilweise unterstützt von Bildanalyse, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Ionenchromatographie, Plasmaveraschung, Thermoanalyse, gekoppelt mit Massenspektrometrie, Photoelektronenspektroskopie, Röntgendiffraktion, Inversvoltammetrie und Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie, untersucht. Für die Ionenchromatographie wurde ein Verfahren zur Bestimmung verschiedener Anionen und Kationen mit der sogenannten Einsäulentechnik erarbeitet, das sich auch beim Routineeinsatz bewährte. Es ist einfacher als das System mit Suppressortechnik und liefert bei den relevanten Verfahrenskenngrößen mindestens ebenso gute Resultate.

Als wichtigste Merkmale der Emissionsproben erwiesen sich die folgenden: Morphologie, Gehalt an Elementen und Verbindungen, sowie speziell beim feinteiligen elementaren Kohlenstoff der innere Aufbau, Form und Bindungsenergie des C 1s-Peaks in der Photoelektronenspektroskopie und der Reaktionsverlauf bei der Verbrennung mittels Thermoanalyse.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde zum ersten Mal in der Schweiz und auf diesem Detaillierungsgrad auch erstmals in Europa eine Quellenanalyse von Schwebstaub durchgeführt. Es gelang eine Aufteilung in die folgenden Komponenten:

- Mineralischer Anteil: Quarz, Calcit, Gips, Restkomponente
- Sekundärprodukte: Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat
- Anteil aus mobilen Quellen: Pneumabrieb, Graphit, Blei, Russ aus Ottomotoren, Russ aus Dieselmotoren
- Anteil aus industriellen Feuerungen: Russ aus Schwerölfeuerungen
- Biologisches Material: Pollen, Pflanzenfasern.

Dabei betrugen der mineralische Anteil, die Sekundärprodukte sowie die übrigen Komponenten zusammen je etwa einen Drittel des Gesamtschwebstaubes. Im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen in den USA fällt auf, dass der mineralische Anteil in den Proben der Stadt Zürich vor allem wegen der Absenz nicht-asphaltierter Strassen wesentlich geringer ausfällt. Damit wird diese Komponente in der Schweiz nur in Ausnahmefällen für eine Grenzwertüberschreitung verantwortlich sein, im Gegensatz zu

der Komponente des feinteiligen Russes, die in den untersuchten Proben einen massiv höheren Anteil ausmachte als in vergleichbaren amerikanischen Proben. Ausserdem ergab sich an der untersuchten Probenahmestelle (citynahes Wohnquartier an einer stark befahrenen Durchgangsstrasse) ein geringer Anteil an primären Partikeln aus der Industrie.

Die Befunde zeigen weiterhin, dass mit einfachen und preisgünstigen Methoden (d.h. nur mit Lichtmikroskopie, Plasmaveraschung, Ionenchromatographie und einer nachweisstarken Methode zur Bleibestimmung) bei entsprechender Erfahrung praktisch der gleiche Detaillierungsgrad erreicht werden kann. Insbesondere erwies sich bei der Unterscheidung von verschiedenen Luftfremdstoffen mit Kohlenstoff als Hauptkomponente, wie z.B. feinteiliger Russ, Russ aus Schwerölfeuerungen, Graphit, Pneumabrieb, Pollenkörnern, Maisstärke und Pflanzenfasern, die Lichtmikroskopie als sehr probates Mittel. Auch mineralische Komponenten konnten teilweise mit dem Lichtmikroskop allein charakterisiert werden.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Wiethaup, Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz 15, 159 (1965)
- [2] Seneca, Briefe an Lucilius (XVII)
- [3] A. Deuber, Methodik und Durchführung von Staubbiederschlagsmessungen, Dissertation ETH Zürich, 1969
- [4] A.C. Stern (Ed), Air Pollution, 3. Auflage, Vol. 1-5, Academic Press, New York, 1976
- [5] R.M. Harrison, Recent Advances in Air Pollution Analysis, in: CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 15, 1 (1984)
- [6] Bundesgesetz über den Umweltschutz, vom 7. Oktober 1983
- [7] Eidgenössisches Departement des Innern, Luftreinhalteverordnung (Entwurf), Bern, 1984
- [8] C. McJilton, R. Frank, R. Charlson, Science 182, 503 (1973)
- [9] L.A. Barrie, H.W. Georgii, Atmos. Environ. 10, 743 (1976)
- [10] S.G. Chang, R. Brodzinsky, L.A. Gundel, T. Novakov, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 159
- [11] T. Novakov, S.G. Chang, A.B. Harker, Science 186, 259 (1974)
- [12] S.G. Chang, R. Brodzinsky, R. Toossi, S.S. Markowitz, T. Novakov, Proc. of the Carbonaceous Particles in the Atmosphere Conference, T. Novakov (Ed), LBL-9037, 1979
- [13] W.C. Malm, C.E. Johnson, Atmos. Environ. 18, 1231 (1984)
- [14] G.E. Shaw, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 53
- [15] M. Del Monte, C. Sabbioni, O. Vittori, Atmos. Environ. 15, 645 (1981)
- [16] W.C. McCrone, J.G. Delly, The Particle Atlas, 2. Ed. Vol. 1-6, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1973
- [17] R.G. Draftz, J.L. Graf, Morphology of Urban Aerosols, EPA Contract No. DA8-4961J
- [18] Eidg. Departement des Innern, Waldsterben und Luftverschmutzung, Bern, 1984
- [19] Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie (ETH Zürich), INFRAS (Zürich), Luftreinhaltung im Kanton Zürich, Amt für techn. Anlagen Lufthygiene (Eds), Zürich, 1983

- [20] E. Almqvist, *Ambio* **3**, 161 (1974)
- [21] S. Budiansky, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 901 (1980)
- [22] Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, Emissionen aus Feuerungsanlagen und Motorfahrzeugen in der Stadt Zürich, 1985
- [23] Umweltbundesamt, Luftreinhalteung 81, Schmidt, Berlin, 1981
- [24] Bundesamt für Umweltschutz, Luftbelastung 1983, Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe, Bern, 1984
- [25] Statistisches Jahrbuch der Stadt Zürich
- [26] Umweltbundesamt, Das Emissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1980, Schmidt, Berlin, 1980
- [27] Forschungsvereinigung Automobiltechnik, Emission, Immission und Wirkungen von Kraftfahrzeugabgasen, Selbstverlag, Frankfurt/M., 1981
- [28] Ministry of Health and Environmental Protection, Netherlands, Handbook of Emission Factors, Part 1, Non-industrial Sources, Government Publishing Office, Den Haag 1980
- [29] K. Habibi, *Environ. Sci. Technol.* **7**, 223 (1973)
- [30] G.L. Ter Haar, D.L. Lenane, J.N. Hu, M. Brandt, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **22**, 39 (1972)
- [31] G.R. Cass, P.M. Boone, E.S. Macias, in *Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle*, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 207
- [32] S. Pratsinis, E.C. Ellis, T. Novakov, S.K. Friedlander, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **34**, 643 (1984)
- [33] R.G. Cuddihy, W.C. Griffith, R.O. McClellan, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 14A (1984)
- [34] K.J. Springer, T.M. Baines, SAE-Paper Nr. 770818 (1977)
- [35] C.T. Hare, T.M. Baines, SAE-Paper Nr. 790424 (1979)
- [36] Bundesamt für Umweltschutz, Geschwindigkeitsreduktion und Schadstoffausstoss, Bern, 1984
- [37] K. Rödelberger, B. Brückel, H. Jahn, J. Manke, H.J. Weitowitz, *Staub Reinhalt. Luft* **45**, 26 (1985)
- [38] W. Lohrer, in *Umweltbelastung durch Asbest und andere faserige Feinstäube*, Umweltbundesamt (Ed), UBA-Bericht 7/1980, p. 115
- [39] R.L. Williams, J.L. Muhlbaier, *Environ. Res.* **29**, 70 (1982)

- [40] J.E. Core, J.A. Cooper, P.L. Hanrahan, W.M. Cox, J. Air Pollut. Control Assoc. 32, 1142 (1982)
- [41] B. Vanderborght, J. Kretzschmar, Atmos. Environ. 18, 2395 (1984)
- [42] I.H. Blifford jr, G.O. Meeker, Atmos. Environ. 1, 147 (1967)
- [43] J.A. Cooper, J.G. Watson jr, J. Air Pollut. Control Assoc. 30, 1116 (1980)
- [44] G.E. Gordon, Environ. Sci. Technol. 14, 792 (1980)
- [45] E.S. Macias, P.K. Hopke (Eds), Atmospheric Aerosol, Source/Air Quality Relationships, ACS Symposium Series No. 167, American Chemical Society, Washington D.C., 1981
- [46] R.C. Henry, C.W. Lewis, P.K. Hopke, H.J. Williamson, Atmos. Environ. 18, 1507 (1984)
- [47] J.G. Watson, J. Air Pollut. Control Assoc. 34, 619 (1984)
- [48] H. Puxbaum, B. Wopenka, Fresenius' Z. Anal. Chem. 317, 278 (1984)
- [49] B. Wopenka, Dissertation, Wien, 1982
- [50] Receptor models applied to contemporary pollution problems, Proc. Air Pollut. Control Assoc., Specialty Conf., Danvers, 1982
- [51] Receptor models applied to contemporary pollution problems, Proc. Air Pollut. Control Assoc., Specialty Conf., Williamsburg, 1985
- [52] R.E. Weiss, A.P. Waggoner, R.J. Charlson, N.C. Ahlquist, Science 195, 979 (1977)
- [53] R.A. Cox, in Acid Deposition, S. Beilke, A.J. Elshout (Eds), Reidel, Dordrecht 1983, p. 56
- [54] E.L. Avol, M.P. Jones, R.M. Bailey, N.M.N. Chang, M.T. Kleinman, W.S. Linn, J.D. Hackney, K.A. Bell, Proc. 71st Ann. Meet. Air Pollut. Control Assoc., Paper No. 51.6
- [55] G.T. Wolff, J. Air Pollut. Control Assoc. 29, 26 (1979)
- [56] R.G. Draftz, J.L. Graf, E. Arnold, E. Grove, E. Segers, Vortrag am 73rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, 1980 (Persönliche Mitteilung)
- [57] J.M. Wolfson, J. Air Pollut. Control Assoc. 30, 688 (1980)
- [58] VDI-Richtlinie 3497, Blatt 3, Entwurf (1985)
- [59] T. Novakov, in Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Proc. 2nd Int. Conf., H. Malissa, H. Puxbaum, T. Novakov (Eds), 1983, p. 1

- [60] T. Alsberg, U. Stenberg,, R. Westerholm, M. Strandell, U. Rannug, A. Sundvall, L. Romert, V. Bernson, B. Pettersson, R. Toftgard, B. Franzén, M. Jansson, J.A. Gustafsson, K.E. Egeback, G. Tejle, Environ. Sci. Technol. 19, 43 (1985)
- [61] T. Novakov, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 19
- [62] J.A. Ogren, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 379
- [63] R.J. Charlson, J.A. Ogren, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 3
- [64] D.C. Sieglä, G.W. Smith (Eds), Particulate Carbon, Formation During Combustion, Plenum Press, New York, 1981
- [65] G.T. Wolff, J. Air Pollut. Control Assoc. 31, 935 (1981)
- [66] S.H. Cadle, P.J. Groblicki, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 89
- [67] H.E. Gerber, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 145
- [68] T.J. Truex, J.E. Anderson, Atmos. Environ. 13, 507 (1979)
- [69] H. Rosen, A.D.A. Hansen, R.L. Dod, L.A. Gundel, T. Novakov, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 273
- [70] E.S. Macias, L.-C. Chu, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 131
- [71] J.A. Pimenta, G.R. Wood, Environ. Sci. Technol. 14, 556 (1980)
- [72] G.T. Wolff, C.M. Stroup, D.P. Stroup, J. Air Pollut. Control Assoc. 33, 746 (1983)
- [73] R.K. Stevens, W.A. McClenny, T.G. Dzubay, M.A. Mason, W.J. Courtney, in Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 111
- [74] J.J. Shah, T.J. Knelp, J.M. Daisey, J. Air Pollut. Control Assoc. 35, 541 (1985)
- [75] T.D. Behymer, R.A. Hites, Environ. Sci. Technol. 18, 203 (1984)

- [76] R.G. Draftz, in *Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle*, G.T. Wolff, R.L. Klimisch (Eds), Plenum Press, New York, 1982, p. 261
- [77] B.L. Davis, R.L. Johnson, *Atmos. Environ.* **16**, 273 (1982)
- [78] B.L. Davis, A.D. Maughan, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **34**, 1198 (1984)
- [79] P.D.E. Biggins, R.M. Harrison, *Atmos. Environ.* **13**, 1213 (1979)
- [80] T. Fukasawa, M. Iwatsuki, S.P. Tillekeratne, *Environ. Sci. Technol.* **17**, 596 (1983)
- [81] G.M. Hidy, S.K. Friedlander, *The nature of the Los Angeles aerosol*, Proc. of the Second Int. Clean Air Congress, H.M. Englund, W.T. Beery (Eds), Academic Press, London, 1971, p. 391
- [82] J.W. Winchester, G.D. Nifong, *Wat. Air Soil Pollut.* **1**, 50 (1971)
- [83] B. Prinz, H. Stratmann, *Staub Reinhalt. Luft* **28**, 25 (1968)
- [84] P.K. Hopke, in Ref [45], p. 21
- [85] E.R. Malinowski, D.G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980
- [86] G.E. Gordon, W.H. Zoller, G.S. Kowalczyk, S.W. Rheingrover, in Ref. [45], p. 51
- [87] E.R. Crutcher, in Ref. [50], p. 266
- [88] N.R. McQuaker, D.K. Sandberg, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **34**, 1134 (1984)
- [89] W.C. McCrone, L.B. McCrone, J.G. Delly, *Polarized Light Microscopy*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1978
- [90] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer, Berlin, 2. Auflage, 1977
- [91] J.E. Post, P.R. Buseck, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 35 (1984)
- [92] D.L. Johnson, J.P. Twist, in Ref [50], p. 224
- [93] G.S. Casuccio, P.B. Janocko, R.J. Lee, J.F. Kelly, S.L. Dattner, J.S. Mgebroff, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **33**, 937 (1983)
- [94] R.G. Draftz, E.C. Segers, *Study of Nontraditional TSP Sources in Indiana, Vigo County*, Illinois Institute of Technology, Research Institute, Chicago, 1982
- [95] T.G. Dzubay, R.K. Stevens, W.D. Balfour, H.J. Williamson, J.A. Cooper, J.E. Core, R.T. De Cesar, E.R. Crutcher, S.L. Dattner, B.L. Davis, S.L. Heisler, J.J. Shah, P.K. Hopke, D.L. Johnson, *Atmos. Environ.* **18**, 1555 (1984)

- [96] J.B. Wedding, Environ. Sci. Technol. 16, 154 (1982)
- [97] VDI-Richtlinie 2463, Blatt 8 (1982)
- [98] Bundesamt für Umweltschutz, Empfehlungen zur Messung und Beurteilung der Immissionen von Schwebstaub und seiner Anteile an Blei und Cadmium, Entwurf, Bern, 1984
- [99] EMPA, Vergleichende Schwebstaubmessungen mit dem EMPA-High-Volume-Sampler und dem Kleinfltergerät GS 050/3 (VDI-Basisverfahren), NABEL-Spezialbericht Nr. 2, 1983
- [100] Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, Luftbelastung in der Stadt Zürich 1982/83, 1983
- [101] VDI-Richtlinie 2119, Blatt 2 (1972)
- [102] Bundesamt für Umweltschutz, Empfehlungen zur Messung und Beurteilung von Staubbiederschlägen und deren Anteilen an Blei und Cadmium, Entwurf, Bern, 1984
- [103] R. Müller, EMPA Dübendorf, persönliche Mitteilung
- [104] E. Schultz, in Aerosols in Science, Medicine and Technology, Physical and Chemical Properties, Proc. Gesellschaft für Aerosolforschung W. Stöber, D. Hochrainer (Eds), Schmallenberg, 1980, p. 43
- [105] VDI-Richtlinie 2119, Blatt 4 (1972)
- [106] C. Leuenberger, EAWAG, Dübendorf, persönliche Mitteilung
- [107] J.F. Pankow, L.M. Isabelle, W.E. Asher, Environ. Sci. Technol. 18, 310 (1984)
- [108] Eidgenössisches Departement des Innern, Richtlinien zur Prüfung der Abgase von Oelfeuerungen, Bern, 1978
- [109] H.Franzen, H.J. Fissan, Staub Reinhalt. Luft 41, 22 (1981)
- [110] Bundesamt für Umweltschutz, Empfehlungen über die Emissionsmessung von Luftfremdstoffen bei stationären Anlagen, Bern, 1983
- [111] W. Berg, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1982
- [112] R.G. Draftz, Illinois Institute of Technology, Research Institute, Chicago, USA, persönliche Mitteilung
- [113] Sartorius, Produkteinformation Laborfiltration, Mikrobiologie, Elektrophorese, p. 15 (1980)
- [114] Nuclepore, Produkteinformation Filtration, p. 21 (1980)
- [115] British Standards Institution, Methods for the Determination of Particle Size of Powders, Part 4, Optical Microscope Method, B.S. 3406 Part 4 (1963)

- [116] R.G. Draftz, Illinois Institute of Technology, Research Institute, Chicago, USA, persönliche Mitteilung
- [117] D.L. Johnson, B.L. Davis, T.G. Dzubay, H. Hasan, E.R. Crutcher, W.J. Courtney, J.M. Jaklevic, A.C. Thompson, P.K. Hopke, Atmos. Environ. **18**, 1539 (1984)
- [118] A.N. Winchell, H. Winchell, The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Solid Substances: Optical Properties of Artificial Minerals, Academic Press, New York, 1964
- [119] D.G. Grabar, J. Air Pollut. Control Assoc. **12**, 560 (1962)
- [120] W.C. McCrone, The Asbestos Atlas, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980
- [121] Eva Helferich, Lizentiatsarbeit, Universität Zürich, 1984
- [122] E.M. Chamot, C.W. Mason, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. 2, 2. Ausgabe, John Wiley, New York, 1940
- [123] H. Keune, Bilderatlas zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967
- [124] J. Lahaye, G. Prado, in Particulate Carbon, Formation During Combustion, D.C. Siegla, G.W. Smith (Eds), Plenum Press, New York, 1981, p. 33
- [125] C.A. Amman, D.C. Siegla, Aerosol Sci. Technol. **1**, 73 (1982)
- [126] J. Hertz, U. Baltensperger, Fresenius' Z. Anal. Chem. **318**, 121 (1984)
- [127] R. Gloor, Chem. Rundsch. Nr. 40 (1983)
- [128] J. Hertz, U. Baltensperger, LC, Liq. Chromatogr. HPLC Mag. **2**, 600 (1984)
- [129] R.C. Weast (Ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 52. Ausgabe, CRC Press, Boca Raton, 1971
- [130] B.R. Appel, E.M. Hoffer, W. Wehrmeister, M. Haik, J.J. Wesolowski, EPA Report Nr. 600/4-80-024 (1980)
- [131] D.R. Jenke, J. Air Pollut. Control Assoc. **33**, 765 (1983)
- [132] E.L. Grove, Illinois Institute of Technology, Research Institute, Chicago, USA, persönliche Mitteilung
- [133] M.J. Willison, A.G. Clarke, Anal. Chem. **56**, 1037 (1984)
- [134] J. Forrest, R.L. Tanner, D. Spandau, T. D'Ottavio, L. Newman, Atmos. Environ. **14**, 137 (1980)
- [135] U. Baltensperger, J. Hertz, J. Chromatogr. **324**, 153 (1985)

- [136] J.R. Hollahan, A.T. Bell (Eds), *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, John Wiley, New York, 1974
- [137] J. Patscheider, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984
- [138] J. Patscheider, S. Vepřek, *Stud. Conserv.* 29 (1985), im Druck
- [139] S.K. Friedlander, in *Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, Proc. 2nd International Conference, H. Malissa, H. Puxbaum, T. Novakov (Eds), 1983, p. 11
- [140] A. Reller, *Chimia* 38, 457 (1984)
- [141] P. Hug, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984
- [142] S.G. Chang, T. Novakov, *Atmos. Environ.* 9, 495 (1975)
- [143] T. Jach, C.J. Powell, *Environ. Sci. Technol.* 18, 58 (1984)
- [144] W.F. McClune (Ed), *Powder Diffraction File - Inorganic Phases*, International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (JCPDS), Swarthmore, 1984
- [145] P. Valenta, H.W. Nürnberg, *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* 44, 105 (1980)
- [146] U. Baltensperger, J. Hertz, *Anal. Chim. Acta* 172, 49 (1985)
- [147] VDI-Richtlinie 2267, Blatt 3 (1983)
- [148] VDI-Richtlinie 2267, Blatt 6, Entwurf (1985)
- [149] H. Beuggert, Kantonales Laboratorium, Zürich, persönliche Mitteilung
- [150] A. Heigl, Amt für Umweltschutz und Wasserwirtschaft des Kantons Thurgau, Frauenfeld, persönliche Mitteilung
- [151] Bundesamt für Umweltschutz, Richtlinien über Methoden zur Analyse von Oberflächenwasser (zur Eidg. Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8.12.1975)
- [152] C. Hutter, Dissertation, ETH Zürich, 1985, in Vorbereitung
- [153] C. Angehrn, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1985
- [154] E. Högfeldt, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, No. 21 Pergamon Press, Oxford, 1982, pp 223, 228
- [155] D.C. Perrin, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, No. 22 Pergamon Press, Oxford, 1979, pp 38, 43
- [156] J.H. Trefry, S. Metz, *Anal. Chem.* 56, 745 (1984)
- [157] Analytical Methods Committee, *Analyst* 84, 214 (1959)

- [158] R. Kühn, K. Birett, Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe, Verl. Moderne Industrie, München, 1980
- [159] Büchi, Applikationsliste B-445 Digestor, Flawil, 1983
- [160] K. Coy, in Schwebstoffe und Stäube, Analytische und technische Aspekte, Proc. VDI-Kolloquium, Nürnberg, 1981 (VDI-Berichte, Nr. 429, VDI-Verlag, Düsseldorf), p. 183
- [161] E. Schriever, R. Marutzky, D. Merkel, Staub Reinhalt. Luft 43, 62 (1983)
- [162] R.J. Cheng, V.A. Mohnen, T.T. Shen, M. Current, J.B. Hudson, J. Air Pollut. Control Assoc. 26, 787 (1976)
- [163] A.R. Ramsden, M. Shibaoka, Atmos. Environ. 16, 2191 (1982)
- [164] N. Kaufherr, D. Lichtman, Environ. Sci. Technol. 18, 544 (1984)
- [165] J. Muhlbaier, Environ. Sci. Technol. 16, 639 (1982)
- [166] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Vol. 14, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, p. 287
- [167] P.D.E. Biggins, R.M. Harrison, Environ. Sci. Technol. 13, 558 (1979)
- [168] P.D.E. Biggins, R.M. Harrison, Environ. Sci. Technol. 14, 336 (1980)
- [169] L.D. Hansen, D. Silberman, G.L. Fisher, Environ. Sci. Technol. 15, 1057 (1981)
- [170] H. Baumann, K.G. Heumann, Fresenius' Z. Anal. Chem. 320, 512 (1984)
- [171] M. Zingg, Dissertation, ETH Zürich, 1984
- [172] R.M. Harrison, W.T. Sturges, Atmos. Environ. 17, 311 (1983)
- [173] J.M. Thomas, in Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker jr. (Ed), Vol. 1, Dekker, New York, 1965, p. 122
- [174] J. Satish, G. Bonani, H.U. Wanner, W. Wölfli, Chemische und physikalische Analyse des Schwebstaubes unter besonderer Berücksichtigung der atembaren Fraktionen, ETH-Bericht, Zürich, 1980
- [175] J. Satish, G. Bonani, H.U. Wanner, W. Wölfli, Staub Reinhalt. Luft 43, 18 (1983)
- [176] J.E. Cooper, E.E. Bray, J. Chem. Engr. Data 9, 304 (1963)
- [177] W.R. Pierson, W.W. Brachaczek, T.J. Korniski, T.J. Truex, J.W. Butler, J. Air Pollut. Control Assoc. 30, 30 (1980)
- [178] S. Witz, J.G. Wendt, Environ. Sci. Technol. 15, 79 (1981)

- [179] B.R. Appel, Y. Tokiwa, M. Haik, E.L. Kothny, Atmos. Environ. 18, 409 (1984)
- [180] B.R. Appel, S.M. Wall, Y. Tokiwa, M. Haik, Atmos. Environ. 13, 319 (1979)
- [181] R.L. Tanner, B.P. Leaderer, J.D. Spengler, Environ. Sci. Technol. 15, 1150 (1981)
- [182] R.W. Coutant, Environ. Sci. Technol. 11, 873 (1977)
- [183] Schweizerische Meteorologische Anstalt, Schweiz. Ing. Arch. 101, 528 (1983); 101, 1066 (1983); 102, 396 (1984)
- [184] B.R. Appel, Y. Tokiwa, Atmos. Environ. 15, 1087 (1981)
- [185] S. Witz, M. Smith, M. Shu, A.B. Moore, J. Air Pollut. Control Assoc. 32, 276 (1982)
- [186] S. Witz, M.M. Smith, M. Shu, A.B. Moore jr., J. Air Pollut. Control Assoc. 33, 988 (1983)
- [187] J.P. Lodge jr., A.P. Waggoner, D.T. Klodt, C.N. Crain, Atmos. Environ. 15, 431 (1981)
- [188] VDI-Richtlinie 2267, Blatt 4, Entwurf (1985)

Lebenslauf

Am 7. April 1955 wurde ich, Urs Baltensperger, als Bürger von Bülach und Brütten in Bülach geboren. Nach Abschluss der Primarschule in Höri besuchte ich das Gymnasium Winterthur, wo ich im Herbst 1974 die Maturitätsprüfung Typus B bestand.

Im Wintersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Nach der Grundausbildung begann ich am Anorganisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald eine Diplomarbeit. Im Februar 1980 erwarb ich das Diplom in Chemie mit Physik im Nebenfach.

Im November 1980 wurde ich am Anorganisch-chemischen Institut als kantonal Assistent angestellt und begann unter der Leitung von Prof. Dr. H.R. Oswald die vorliegende Dissertation.

Seit September 1985 bin ich am Eidg. Institut für Reaktorforschung in Würenlingen als Aerosolchemiker tätig.

Im Juni 1982 verheiratete ich mich mit Rosmarie Binder. 1984 wurde unser Sohn Philipp geboren.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Lehrveranstaltungen folgender Dozenten und Lehrbeauftragten:

F.W. Arndt, E. Batschelet, B. Derighetti, V. Dietrich, A. Dreiding, E. Dubler, R. Egli, C.H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, J.R. Günter, H.J. Hediger, H. Heimgartner, W. Heinzelmann, M. Hesse, H. Labhart, K. de Lorenzo, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, W. v. Philipsborn, A. Portmann, W. Reichart, A. Reller, M. Rey, P. Rüedi, A. Salzer, H. Schmid, R. Schmid, P. Signer, J. Sommerauer, E. Spalinger, R.H. Steiger, H. Streuli, W. Stumm, M. Taube, B. Thueler, P. Trüöl, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagniere, F. Waldner, H. Werner, A. Wytenbach.

